

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS ALAN DE AGUIAR

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS BOND COAT DEPOSITADOS
POR ASPERSÃO TÉRMICA EXPOSTOS A ELEVADAS TEMPERATURAS.**

**Curitiba
2012**

LUCAS ALAN DE AGUIAR

**ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS BOND COAT DEPOSITADOS
POR ASPERSÃO TÉRMICA EXPOSTOS A ELEVADAS TEMPERATURAS.**

**Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção de grau de Mestre. Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.**

**Orientador: Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés
Paredes**

**Curitiba
2012**

A282e

Aguiar, Lucas Alan de

Estudo da oxidação de revestimentos bond coat depositados por aspersão térmica expostos a elevadas temperaturas/ Lucas Alan de Aguiar. – Curitiba, 2012.

113 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2012.

Orientador: Ramón Sigifredo Cortés Paredes .

Bibliografia: p. 107-113.

1. Ligas de níquel. 2. Oxidação. 3. Revestimentos de metal. I. Universidade Federal do Paraná. II. Paredes, Ramón Sigifredo Cortés. III. Título.

CDD: 667.9




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

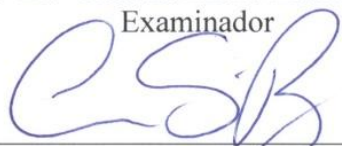
Aos cinco dias do mês de junho de 2012, no Sala PE 04 - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima vigésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Ramón Sigifredo Cortes Paredes (UFPR), Cláudia Eliana Marino Zarbin (UFPR), Giuseppe Pintaúde (UTFPR) e Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz, como examinador convidado. Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **LUCAS ALAN DE AGUIAR** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “ **ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS BOND COAT DEPOSITADOS POR ASPERSÃO TÉRMICA EXPOSTOS A ELEVADAS TEMPERATURAS**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela Aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 05 de junho de 2012.


Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortes Paredes
Orientador


Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde
Examinador


Prof.ª Dr.ª Cláudia Eliana Marino Zarbin
Examinador


Prof. Dr. Anderson Geraldo Marenda
Pukasiewicz
Examinador Convidado

Agradecimento

Àquele que em todos os momentos nos quais precisei esteve ao meu lado, me consolou nas horas tristes, me deu ânimo nas horas de cansaço, me incentivou a continuar, cuidou de mim quando fiquei doente, e como cuidou!, me deu paz e alegria completa, me amou e deu sua vida por mim. Deus eu não mereço tanto amor, muito Obrigado, me faltam palavras para Te agradecer, Jesus Te amo;

Aos meus pais, Jair e Maria, que mesmo sem terem muito estudo investiram em minha vida e por causa deles, hoje estou aqui amo vocês!

A minha irmã Noeli que sempre me apoiou nos estudos e investiu em mim obrigado;

Aos meus queridos sobrinhos, Letícia e Neto, obrigado pela compreensão neste tempo pelos muitos dias em que não pude gastar muito tempo com vocês, vocês estão no meu coração;

A minha família, agradeço a Deus por ela;

Ao Prof. Dr. Ramón Sigifredo Cortés Paredes, meu orientador, pela amizade e pelas muitas horas gastas comigo nas quais compartilhou comigo tanto conhecimento. Obrigado, sua dedicação foi essencial para a conclusão deste trabalho;

Ao PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia;

Ao Laboratório de Óptica e raios-X, ao LAMATS e a *Revesteel* em Pinhais;

Aos engenheiros André Capra, André Chicowski, Anderson Pukasiewicz e ao LACTEC – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, por todo o grande apoio no desenvolvimento de cada etapa dessa pesquisa.

Ao PRH-24 por todo apoio financeiro oferecido e pelo conhecimento e contatos adquiridos através deste programa;

Aos amigos Émillyn, Gustavo, Cristiano, Rafaela, Eduardo pela ajuda nas diversas etapas deste trabalho, pelos muitos megalombadas e barras de chocolate e pelas muitas risadas juntos;

Ao meu amigo Rafael o qual desde a graduação temos estudado juntos nos ajudando e compartilhando muitas histórias. A dona Inês e ao Sr. Américo, obrigado por toda a ajuda.

A minha amada igreja Calvary Chapel de Curitiba pelas constantes orações e apoio, amo vocês;

Aos amigos que de uma forma tão especial intercederam com orações por mim neste tempo, seja quando estive doente, seja quando só estava cansado. Obrigado aos meus amigos, que mesmo de longe me apoiaram: Marcos e Paty, amo vocês. Carol (neguinha) as nossas conversas no facebook e por celular me incentivaram muito. E também aos amigos daqui de perto, Keren, Luciane, Adriane, Luiz Fabiano, Tom (Thank you), e muitos outros que faltam espaço para escrever. Obrigado. Amo Vocês!

A todos que não pude e nem conseguiria descrever aqui por falta de espaço, Obrigado.

“A experiência é um professor brutal. Mas você aprende... meu Deus, você aprende.” – C. S. Lewis.

RESUMO

Palhetas de Turbina a gás operam normalmente em atmosferas agressivas e a elevadas temperaturas e pressões. A aplicação de revestimentos TBC (*Thermal Barrier Coatings*) permite maiores temperaturas de trabalho proporcionando um aumento na vida útil dessas palhetas. Esses revestimentos são compostos basicamente pela combinação de um revestimento cerâmico (*Top Coat*) depositado sobre um revestimento metálico (*Bond Coat*). Neste trabalho avaliou-se a aplicação de três ligas distintas como *Bond Coat* sobre um substrato de aço inoxidável 304, sendo uma liga Ni5Al e uma Ni22CR10Al1Y depositadas por HVOF e uma liga Ni23Co17CR12Al depositada pelo processo *Air Plasma Spray*. O processo foi efetuado em duas etapas, na primeira foi realizada uma análise estatística com o objetivo de obter os parâmetros de deposição que proporcionassem *Bond Coat* aderentes e com baixos teores de óxidos e porosidade. Sobre cada *Bond Coat* foram depositados *Top Coat* de ligas de zircônia estabilizada com ítria pelo processo *Plasma Spray* e estes corpos de prova foram submetidos a ensaios de Ciclagem Térmica a 1100°C. Na segunda etapa não foi realizada a deposição do *Top Coat* a fim de avaliar apenas a resistência à oxidação das ligas utilizadas como *Bond Coat*. Durante a primeira etapa foi verificado que a degradação do substrato foi o principal motivo da falha ou destacamento dos revestimentos, sendo assim na segunda foi desenvolvido um novo corpo de prova visando minimizar o efeito da oxidação do substrato. Resultados revelaram que a otimização dos parâmetros de processo proporcionou maior aderência, menor porosidade e um aumento na resistência à oxidação em altas temperaturas para todas as ligas utilizadas, mostrando que a deposição de *Bond Coat* pelos processos de Aspersão Térmica HVOF e Plasma é eficaz.

Palavras-Chave: Ligas NiAl, Oxidação, *Bond Coat*, Alumina, TGO, HVOF, APS.

ABSTRACT

Gas turbine blades typically operate at aggressive atmospheres and high temperatures and pressures. The application of TBC (Thermal Barrier Coatings) allows higher working temperatures providing an increase in the life of these blades. These coatings are basically composed by combining a ceramic coating (*Top Coat*) deposited on a metallic coating (*Bond Coat*). This work analyzed the application of three different alloys upon a AISI 304L stainless steel substrate; a Ni5Al and a Ni22Cr10Al1Y alloy deposited by HVOF process, and a Ni23Co17Cr12Al alloy deposited by *Air Plasma Spray* process. The process was performed in two stages, in the first stage, statistical analysis was carried out in order to obtain the deposition parameters that provide adhesive *Bond Coat* with low levels of oxides and porosity. Over each *Bond Coat* were deposited a *Top Coat* of Yttria Stabilized Zirconia by *Air Plasma Spray* process and these specimens were tested for thermal cycling at 1100°C. In the second stage was not performed the deposition of the *Top Coat* in order to evaluate the oxidation resistance of alloys used as *Bond Coat*. During the first stage it was found that the degradation of the substrate was the main reason for the failure or detachment of the coatings, so in the second stage was developed a new specimen with the purpose of minimizing the effect of substrate oxidation. The results revealed that the process parameter optimization provided high adherence, low porosity and an increased resistance to oxidation at high temperatures for all alloys, showing that deposition of these *Bond Coats* by HVOF and *Plasma Spray* is effective.

Keywords: NiAl alloys, Oxidation, *Bond Coat*, Alumina, TGO, HVOF, APS.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Diagrama temperatura versus entropia para um ciclo Brayton ideal, sendo: 1→2 compressão isentrópica, 2→3 aquecimento isobárico, 3→4 expansão isentrópica, 4→1 resfriamento isobárico. Adaptado de STÖVER e FUNKE, (1999).	1
Figura 1.2- (a) Rotor com palhetas e placas de proteção térmica em uma câmara de combustão com a carenagem removida. (b) Palhetas de turbinas com orifícios de refrigeração (STÖVER e FUNKE, 1999)	2
Figura 1.3- Desenho esquemático de uma palheta de turbina revestida com um TBC em corte e desenho esquemático de um TBC, apresentando o gradiente de temperatura que normalmente ocorre durante a operação ao longo das diversas camadas (Almeida,2005).	3
Figura 1.4- Aumento da Temperatura de Entrada na Turbina (TET) com o avanço da Tecnologia (ALMEIDA, 2005).	4
Figura 2.1- Diagrama de Ellingham para alguns óxidos relevantes em sistemas TBC. Adaptado a partir de BIRKS <i>et al.</i> (2006).	9
Figura 2.2-Constante de proporcionalidade da taxa parabólica de crescimento para alguns óxidos (STOTT, 1987).	10
Figura 2.3- Desenho esquemático do tipo de óxidos formados no sistema NiCrAl em temperaturas entre 1000-1200°C. Adaptado de EVANS e Taylor (2006).	11
Figura 2.4-Diagrama de fase Níquel-Alumínio (OKAMOTO,2004).	13
Figura 2.5-Esquema de um revestimento para uso como barreira térmica com as respectivas funções(ALMEIDA,2003).	19
Figura 2.6- Desenho esquemático da seção transversal típica de um revestimento aspergido termicamente. Adaptado de KREPSKI(1993)	22
Figura 2.7- Esquema de Pistola de Aspersão Térmica pelo processo APS (Adaptado de PAWLOSKI, 2008) .	25
Figura 2.8 - a) Esquema de uma tocha de AT supersônico HVOF tipo convergente divergente. b) Esquema do tipo de pistola com câmara Venturi.	26
Figura 3.1- Fluxograma com a Metodologia utilizada.	28
Figura 3.2- Deposição automatizada dos revestimentos <i>Bond Coat</i> realizadas na <i>Revesteel</i> por (a) HVOF e (b) <i>Plasma Spray</i> .	29
Figura 3.3- Cabine de jateamento empregada para preparação dos substratos	30
Figura 3.4- Ilustração geométrica de um planejamento fatorial 2 ² .	32
Figura 3.5- Ilustração geométrica de um planejamento fatorial 2 ³ .	33
Figura 3.6- (a) Amostras montadas para ensaio de adesão. (b) amostras montadas para ensaio de adesão	38
Figura 3.7- Vista geral do forno tubular e o sistema de deslocamento acoplado.	40
Figura 3.8-(a) Amostras 12,14, 17 e 19 saindo do forno. (b) Amostras 7 e 9 entrando no forno.	41
Figura 3.9-Desenho esquemático dos Corpos de prova utilizados na segunda etapa de deposição.	42
Figura 4.1-Amostra 1, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 1.	45
Figura 4.2-Amostra 2, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 2.	45
Figura 4.3-Amostra 3, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 3.	45
Figura 4.4-Amostra 4, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 4.	46
Figura 4.5-Amostra 5, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 5.	46
Figura 4.6-Amostra 6, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 6.	46
Figura 4.7-Amostra 7, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 7.	47
Figura 4.8-Amostra 8, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 8.	47
Figura 4.9- Amostra 9, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 9.	47
Figura 4.10- Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na espessura de camada por passe dos revestimentos Ni-343.	49
Figura 4.11- Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na porosidade dos revestimentos Ni-343.	51
Figura 4.12- Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na fração de óxidos dos revestimentos Ni-343.	51
Figura 4.13- Amostra 10B, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 1.	53
Figura 4.14- Amostra 11B, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 2.	53

Figura 4.15- Amostra 12B, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 3.	53
Figura 4.16- Amostra 13B, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 4.	54
Figura 4.17- Amostra 14B, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 5.	54
Figura 4.18- Influência da taxa de alimentação e distância de deposição na espessura de camada por passe dos revestimentos 4008 NS.	55
Figura 4.19- Influência da taxa de alimentação e distância do spray na porosidade dos revestimentos 4008 NS.	56
Figura 4.20- Influência da taxa de alimentação e distância do spray na fração de óxidos dos revestimentos 4008 NS.	56
Figura 4.21- Amostra 15B, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 1.	57
Figura 4.22- Amostra 16B, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 2.	57
Figura 4.23- Amostra 17B, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 3.	58
Figura 4.24- Amostra 18B, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 4.	58
Figura 4.25- Amostra 19B, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 5.	58
Figura 4.26- Influência da potência, corrente e taxa de alimentação na porosidade dos revestimentos A365-2.	60
Figura 4.27- Influência da potência, corrente e taxa de alimentação na fração de óxidos dos revestimentos A365-2.	60
Figura 4.28- Aspecto das amostras após o ensaio de aderência.	63
Figura 4.29- Comportamento da temperatura nos testes de Ciclagem Térmica.	65
Figura 4.30- Amostra 13 após ensaio de Ciclagem Térmica-78 ciclos.	66
Figura 4.31- Amostra 14 após ensaio de Ciclagem Térmica-37 ciclos.	66
Figura 4.32- Amostra 19 após ensaio de Ciclagem Térmica-44 ciclos.	67
Figura 4.33- Amostra 17 após ensaio de Ciclagem Térmica-79 ciclos.	67
Figura 4.34- Amostra 7 e 9 ao final do ensaio de Ciclagem Térmica-90 ciclos.	67
Figura 4.35- Corpo de prova após jateamento, grau de limpeza Sa3.	69
Figura 4.36- Deformação dos furos de centro causados no revestimento após deposição.	69
Figura 4.37- Morfologia dos depositado por antes do teste de Oxidação Isotérmica. (a) Ni343. (b) 4008NS. (c) A356-2.	70
Figura 4.38- Falha do revestimento após ensaio de oxidação.	71
Figura 4.39- Amostras B1 e B2 após Ensaio de Oxidação Isotérmica.	72
Figura 4.40- Amostras após ensaio de oxidação.	72
Figura 4.41- Amostra A1. (a) Ampliação 500x por M.O. (b) Superfície do Revestimento.	73
Figura 4.42- Amostra A1. (a) Ampliação 1000x por M.O.	74
Figura 4.43- Mecanismos de difusão atuantes durante a operação de um TBC. Adaptado de STÖVER e FUNKE (1999).	75
Figura 4.44- Amostra A1-(a) Seção Transversal. (b) EDS da Superfície, região 1 (topo). (c) EDS do Revestimento, região 2. (d) EDS do Substrato, região 3.	76
Figura 4.45- Amostra A2. (a) Ampliação 200x por M.O. (b) Imagem por MEV.	77
Figura 4.46- Amostra A2- (a) Superfície do Revestimento. (b) EDS da superfície.	77
Figura 4.47- Amostra A2- Falha do Revestimento. (a) Ampliação 200x. (b) Ampliação 500x.	78
Figura 4.48- Amostra A2- (a) Falha do Revestimento. (b) EDS do Substrato. (c) EDS do Revestimento. (d) EDS da Região Oxidada.	79
Figura 4.49- Amostra A3- Falha. (a) Ampliação 200x. (b) Ampliação 500x. (c) Ampliação 1000x, Microestrutura das regiões analisadas no EDS. (d) MEV com pontos analisados no EDS.	81
Figura 4.50- Amostra A3- Análise de EDS. (a) Revestimento. (b) Ponto 1- Figura 4.50. (c) Ponto 2- Figura 4.50. (d) Ponto 3- Figura 4.50.	82
Figura 4.51- Amostra A3. (a) TGO em destaque- aumento de 1000x. (b) EDS da TGO. (c) Superfície da amostra A3. (d) EDS da superfície.	83
Figura 4.52- Amostra A4. (a) Ampliação 500x. (b) MEV com pontos analisados no EDS. (c) Superfície. (d) EDS da Superfície.	84

Figura 4.53- Amostra A4. (a) Trincas em destaque. (b) Desplacamento do <i>Bond Coat</i> e Oxidação da extremidade da amostra.....	85
Figura 4.54-Amostra A4- Falha do Revestimento. (a) Ampliação 500x.(b) Vista Superior. (c) Trinca preenchida com óxido. (d) MEV com pontos analisados no EDS.	86
Figura 4.55-Amostra A5. (a) Ampliação 500x.(b) MEV da Seção Transversal. (c) EDS do revestimento. (d) EDS do Substrato.....	87
Figura 4.56-Amostra A5. (a) Vista da TGO- Ampliação 1000X.(b) EDS da TGO.	88
Figura 4.57-Amostra A5. (a) Vista da superfície.(b) EDS da superfície.	88
Figura 4.58- Amostra B1. (a) Ampliação 500x.(b) Ampliação 1000x. (c) Após Teste de oxidação (d) EDS do revestimento. (e) EDS do Substrato.	90
Figura 4.59- Amostra B1. (a) Superfície do Revestimento(50x).(b) Superfície do Revestimento(200x). (c) EDS do ponto 1. (d) EDS do ponto 2.	92
Figura 4.60 - Amostra B1. (a) Seção transversal(50x).(b) TGO, Ampliação 1200x.	92
Figura 4.61- Amostra B1. (a) Seção transversal(50x).(b) TGO, Ampliação 1200x. (c) EDS do ponto 3. (d) EDS do ponto 4.....	93
Figura 4.62- Amostra B2. (a) Ampliação 200x.(b) Ampliação 500x. (c) Superfície do Revestimento (d) EDS do revestimento.	93
Figura 4.63- Amostra B2. (a) Seção transversal(200x).(b) TGO, Ampliação 800x.	94
Figura 4.64-Amostra C1. (a) Seção transversal(500x).(b) Ampliação 1000x.	96
Figura 4.65- Amostra C1. (a) Seção transversal (300x).(b) EDS do ponto 1. (c) EDS do ponto 2. (d) EDS do ponto 3.	97
Figura 4.66- Amostra C1. (a) Superfície(250x).(b) EDS da superfície.	98
Figura 4.67- Amostra C2- Seção transversal. (a) Ampliação 100x.(b) Ampliação 200x. (c) EDS do ponto 1. (d) Amostra B2 após ensaio de oxidação.	99
Figura 4.68-Amostra C2-. (a) Óxidos na superfície .(b) Estrutura Globular do óxido. (c) Seção transversal do óxido. (d) EDS das protuberâncias formadas na superfície.....	100
Figura 4.69- Amostra C2-. (a) Seção transversal- Região Oxidada .(b) EDS da região Oxidada. (c) EDS do ponto 5. (d) EDS das camadas interlamelares.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Composição química do substrato. (WAYMAN e BRINGAS,1995).	28
Tabela 3.2- Ligas utilizadas como camada de ligação. (Sulzer Metco Technical Bulletin #10-130; Sulzer Metco Technical Bulletin #10-438).....	29
Tabela 3.3- Parâmetros Utilizados Durante Jateamento Abrasivo de Alta Pressão.	30
Tabela 3.4- Distribuição dos corpos de prova em planejamento fatorial 2 ²	31
Tabela 3.5- Distribuição dos corpos de prova em planejamento fatorial 2 ³	32
Tabela 3.6- Descrição dos parâmetros de deposição do <i>Bond Coat</i> NI343 pelo processo HVOF.	35
Tabela 3.7- Parâmetros de deposição do <i>Bond Coat</i> Diamalloy 4008NS pelo processo HVOF.	35
Tabela 3.8- Parâmetros de deposição do <i>Bond Coat</i> A365-2 pelo processo <i>Plasma Spray</i>	36
Tabela 3.9- Descrição dos corpos de prova utilizados no ensaio.....	36
Tabela 3.10- Características das amostras para ensaio de aderência.....	37
Tabela 3.11 -Parâmetros de deposição otimizados dos <i>Bond Coat</i> depositados por HVOF.	39
Tabela 3.12- Parâmetros de deposição otimizados dos <i>Bond Coat</i> depositados por <i>Plasma Spray</i>	39
Tabela 3.13- Parâmetros do Ensaio de Oxidação Isotérmica.	43
Tabela 4.1- Espessuras das amostras, revestimento utilizado Ni-343.	48
Tabela 4.2- Análise estatística da variação da espessura com os diferentes parâmetros de deposição da liga Ni-343.	49
Tabela 4.3- Porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a a liga Ni-343.....	50
Tabela 4.4- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga Ni-343.	50
Tabela 4.5- Espessuras das amostras, revestimento utilizado 4008 NS.....	54
Tabela 4.6- Análise estatística da espessura de camada por passe da liga 4008 NS.	54
Tabela 4.7-Porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga 4008 NS.....	55
Tabela 4.8- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga 4008 NS.....	55
Tabela 4.9- Espessuras das amostras, revestimento utilizado A365-2.	59
Tabela 4.10- Porosidade, fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga A365-2.....	59
Tabela 4.11- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga A365-2.	59
Tabela 4.12- Rugosidade do substrato após jateamento abrasivo.....	61
Tabela 4.13- Resultados dos ensaios de aderência.	62
Tabela 4.14- Resultados dos testes de Ciclagem Térmica.	65
Tabela 4.15- Espessuras das amostras, revestimento utilizado Ni-343.....	70
Tabela 4.16- Variação de Massa nos Corpos se Prova Após Ensaio De Oxidação	71
Tabela 4.18- Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica.....	73
Tabela 4.18- Quantificação dos elementos presentes na amostra A1 referente à análise EDS indicada na Figura 4.45.	76
Tabela 4.19- Quantificação dos elementos presentes na amostra A2 referente à análise EDS indicada na Figura 4.50	79
Tabela 4.20- Quantificação dos elementos presentes na amostra A3	81
Tabela 4.21- Quantificação dos elementos presentes na amostra A4.	86
Tabela 4.22- Quantificação dos elementos presentes na amostra A5.	89
Tabela 4.23- Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica.....	89
Tabela 4.24- Quantificação dos elementos presentes na amostra B1.	91
Tabela 4.25- Quantificação dos elementos presentes na amostra B2.	94
Tabela 4.26- Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica.....	95
Tabela 4.27- Quantificação dos elementos presentes na amostra C1.	97
Tabela 4.28- Quantificação dos elementos presentes na amostra C2.	100

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

μ_M	- Potencial Químico
4008NS	- Liga Diamalloy 4008NS
A365-2	- Liga Amdry 365-2
APS	- <i>Air Plasma Spray</i>
AT	- Aspersão Térmica
BC	- <i>Bond Coat</i> , Camada de Ligação
B_M	- Mobilidade dos íons
c_M	- Concentração das partículas
EBPVD	- Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons
EDS	- Análise por Energia dispersiva
F	- Força das partículas
HVOF	- High Velocity Oxi-Fuel
j_M	- Fluxo de Cátions
k	- Constante de Taxa Parabólica
MEV	- Microscópio eletrônico de Varredura
MO	- Microscópio Óptico
Ni-343	- Liga Praxair NI-343
$\eta_{\text{teórico}}$	- Eficiência térmica ideal da turbina
PC	- Ponto Central
q_{entrada}	- Calor na entrada da turbina
$q_{\text{saída}}$	- Calor na saída da turbina;
Ra	- Rugosidade média
T_3	- Temperatura de entrada da turbina;
T_4	- Temperatura de saída da turbina;
TBC	- Thermal Barrier Coating (Revestimento por Barreira Térmica)
TC	- Top Coat
TET	- Temperatura de Entrada na Turbina
TGO	- Óxido crescido termicamente
v_M	- Velocidade dos íons de M

SUMÁRIO

1.	CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1.	OBJETIVOS GERAIS.....	5
1.1.1.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
2.	CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1.	OXIDAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS	6
2.1.1.	TAXA DE CRESCIMENTO PARABÓLICO	6
2.2.	SELEÇÃO DE LIGAS RESISTENTES A OXIDAÇÃO	8
2.2.1.	LIGAS COM ADIÇÃO DE CROMO E ALUMÍNIO	10
2.2.2.	INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO NA LIGA	11
2.3.	NiAl E Ni ₃ Al E SUAS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.	12
2.3.1.	PARTICIPAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS NAS LIGAS NIAL.....	14
2.3.2.	ÓXIDOS DE TERRAS RARAS E METAIS REFRATÁRIOS	16
2.3.3.	OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS NiCoCrAlY	17
2.4.	TBC- REVESTIMENTOS POR BARREIRA TÉRMICA	17
2.4.1.	CONSTITUINTES DE UM TBC	18
2.4.2.	SUBSTRATO.....	20
2.4.3.	INTERAÇÕES ENTRE O SUBSTRATO E O REVESTIMENTO	20
2.5.	ASPERSÃO TÉRMICA	21
2.5.1.	INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE.....	22
2.5.2.	PROCESSO <i>AIR PLASMA SPRAY</i> (APS)	24
2.5.3.	ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA DE ALTA VELOCIDADE (HVOF) 25	
3.	CAPÍTULO III - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS	28
3.1.	SUBSTRATO	28
3.2.	REVESTIMENTO <i>BOND COAT</i>	28
3.3.	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A DEPOSIÇÃO	29
3.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	31
3.4.1.	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA PRIMEIRA ETAPA DE DEPOSIÇÃO	33
3.5.	PARÂMETROS AVALIADOS NOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA	37
3.6.	DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA SEGUNDA ETAPA DE DEPOSIÇÃO	38
3.6.1.	PARÂMETROS ADOTADOS APÓS ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	38
3.7.	ENSAIOS A ELEVADAS TEMPERATURAS.....	40

3.7.1.	TESTE DE CICLAGEM TÉRMICA	40
3.7.2.	TESTE DE EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA	41
4.	CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DA PRIMEIRA ETAPA DE DEPOSIÇÃO	44
4.1.1.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> NI-343.....	44
4.1.2.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> 4008 NS	52
4.1.3.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> A365-2.....	56
4.2.	ENSAIOS DE ADERÊNCIA	61
4.3.	TESTES DE CICLAGEM TÉRMICA	64
4.4.	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DA SEGUNDA ETAPA DE DEPOSIÇÃO	68
4.4.1.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> NI-343.....	72
4.4.2.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> 4008 NS	89
4.4.3.	REVESTIMENTOS <i>BOND COAT</i> A365-2.....	95
4.5.	DISCUSSÕES FINAIS.....	101
5.	CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	105
6.	CAPÍTULO VI - PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS	106
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1. CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

As turbinas a gás são máquinas térmicas que realizam a conversão da energia do combustível em propulsão, trabalho no eixo ou geração elétrica. Inicialmente projetadas para indústria aeronáutica, as turbinas a gás vêm sendo cada vez mais utilizadas para a geração termelétrica. A turbina a gás é uma máquina térmica bastante versátil no que se refere à utilização de combustíveis. Podem ser utilizados: gás natural, óleo Diesel, álcool, biogás, óleo combustível, entre outros.

O processo em uma turbina a gás, de acordo com a Termodinâmica é descrito pelo ciclo Joule ou Brayton (Figura 1.1) e a eficiência térmica teórica ideal é determinada pela razão entre temperatura e pressão (Equação 1.1).

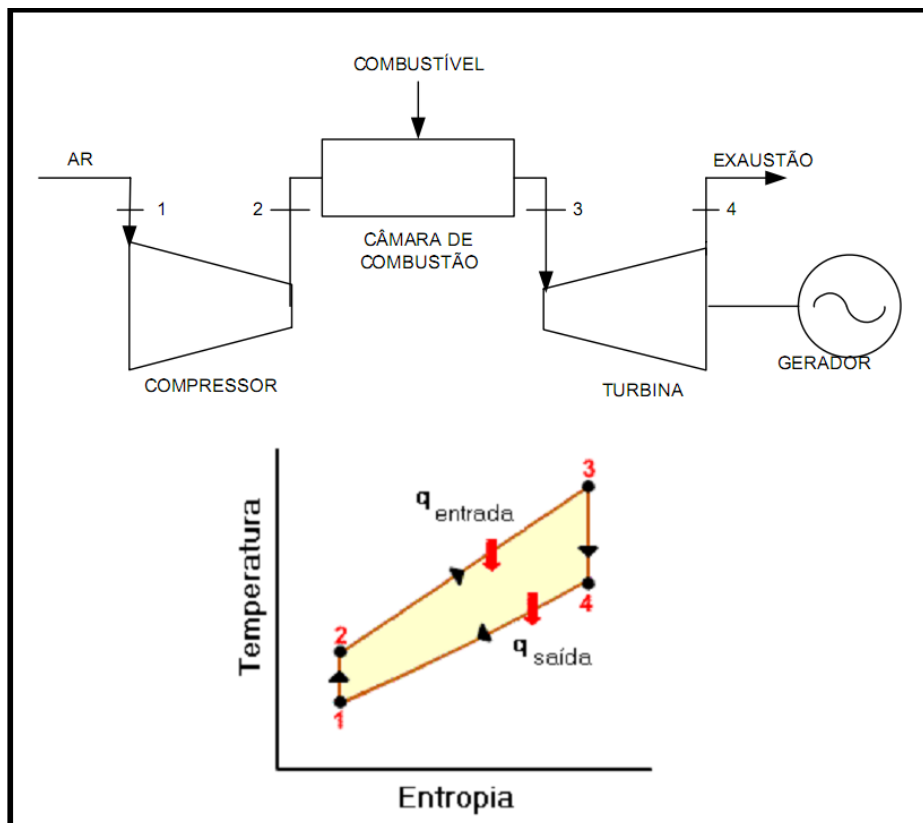


Figura 1.1- Diagrama temperatura versus entropia para um ciclo Brayton ideal, sendo: 1→2 compressão isentrópica, 2→3 aquecimento isobárico, 3→4 expansão isentrópica, 4→1 resfriamento isobárico. Adaptado de STÖVER e FUNKE, (1999).

$$\eta_{teórico} = 1 + \frac{q_{entrada}}{q_{saída}} = 1 - \frac{T_4}{T_3} \quad (1.1)$$

Na qual:

$\eta_{teórico}$: Eficiência térmica ideal da turbina,

$q_{entrada}$ e $q_{saída}$: calor na entrada e saída da turbina;

T_3 e T_4 : temperatura de entrada e saída da turbina;

A eficiência térmica de uma turbina é dependente das temperaturas de entrada e saída da turbina, conforme pode ser visto na Equação 1.1. Em turbinas mais modernas as temperaturas na entrada da turbina podem ultrapassar 1400°C. Devido às elevadas temperaturas na entrada da turbina, é necessário que as palhetas utilizadas apresentem elevada resistência a oxidação nessas temperaturas. Para aumentar a eficiência pode-se elevar a temperatura de entrada na turbina, T_3 , mantendo-se constante os níveis de refrigeração (Figura 1.2). Por essa razão é importante o uso de revestimentos aplicados nessas palhetas que aumentem a resistência destes materiais à corrosão em temperaturas elevadas e a ambientes oxidantes (STÖVER e FUNKE, 1999).

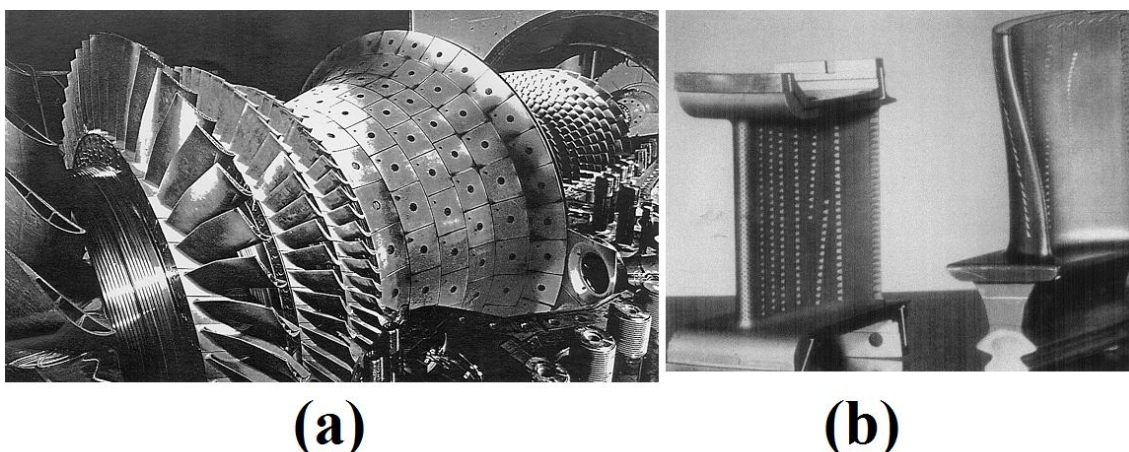


Figura 1.2- (a) Rotor com palhetas e placas de proteção térmica em uma câmara de combustão com a carenagem removida. (b) Palhetas de turbinas com orifícios de refrigeração (STÖVER e FUNKE, 1999)

A grande vantagem dos revestimentos é que, alterando-se apenas a parte superficial do componente, modifica-se a resposta ao ambiente, conferindo propriedades completamente diferentes ao mesmo. Alguns dos benefícios alcançados são: redução dos custos de manutenção, temperaturas maiores de operação, redução das cargas térmicas, aumento da resistência ao desgaste, à erosão e à corrosão e redução da oxidação em altas temperaturas (PAREDES, 2009).

A aplicação de revestimentos TBC (Thermal Barrier Coatings) em componentes de turbinas pode propiciar um aumento na temperatura de trabalho e ainda permitir um aumento na vida útil dessas palhetas. Esses TBC

consistem basicamente de quatro constituintes primários que formam a barreira térmica: um componente à base de superliga de Níquel, denominado como substrato; um revestimento cerâmico que age como barreira térmica chamado Top Coat; uma camada de ligação (*Bond Coat*) que contém Alumínio, localizada entre o substrato e o Top Coat; e uma camada de óxido crescida termicamente (TGO), constituída predominantemente de alumina que se forma entre o revestimento cerâmico e a camada de (ACS, 2009). A camada de ligação normalmente é depositada pelo processo de Aspersão Térmica a *Plasma Spray* ou chama de alta velocidade (HVOF) e o revestimento cerâmico pelo processo *Plasma Spray* ou por Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons (EBPVD).

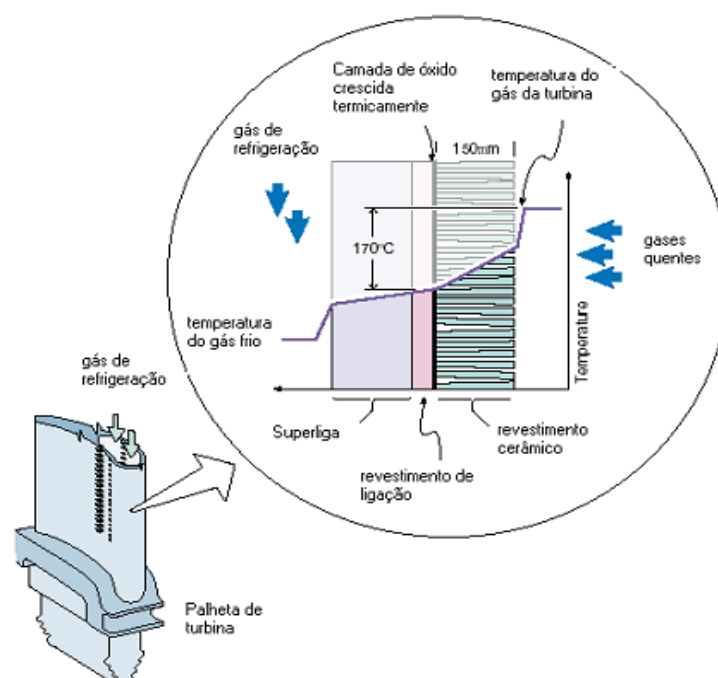


Figura 1.3- Desenho esquemático de uma palheta de turbina revestida com um TBC em corte e desenho esquemático de um TBC, apresentando o gradiente de temperatura que normalmente ocorre durante a operação ao longo das diversas camadas (Almeida,2005).

A aplicação de revestimento para prolongar a vida de componentes de turbinas que operam em altas temperaturas começou nos anos 40, quando Anselm Franz alonizou aços de baixa-liga como uma alternativa aos aços de alta-liga, muito mais caros (GOWARD, 1998). No fim dos anos 40, Bartoo e Clure testaram a aplicação de revestimento cerâmicos em palhetas de turbina, combinando este revestimento com um resfriamento interno eles alcançaram um grande aumento na temperatura de trabalho. Contudo o uso operacional dos primeiros componentes revestidos só aconteceu nos anos 60 (MILLER, 2007). O desenvolvimento de novas ligas a base de Níquel e Cobalto

juntamente ao uso de resfriamento interno permitiram o uso destes componentes em maiores temperaturas de operação. Com as necessidades de revestimentos para a indústria nuclear foram desenvolvidos os revestimentos MCrAlY, primeiramente utilizando Ferro como metal, depois, substituindo por Cobalto e Níquel (GOWARD, 1998).

A Figura 1.4 apresenta esquematicamente a evolução da Temperatura de Entrada na Turbina (TET) com as mudanças na utilização de novas ligas e revestimentos. É possível perceber que desde o começo dos anos 60, quando se passou a utilizar a combinação de revestimentos e refrigeração, a capacidade da Turbina superou a capacidade das ligas utilizadas, ou seja, apesar da evolução das ligas utilizadas ter providenciado um aumento na temperatura de trabalho, um maior aumento foi alcançado com a utilização de revestimentos.

Por volta de 1985 começam a ser utilizados a combinação de revestimentos metálicos (*Bond Coat*) e revestimentos cerâmicos (*Top Coat*), originando os revestimentos por barreira térmica (TBC). Esses revestimentos foram primeiramente aplicados em turbinas a gás aeroderivadas, com fins militares e mais tarde passaram a ser utilizadas em outros tipos de turbinas, como as turbinas a gás para geração de energia elétrica (TAMARIN, 2002).

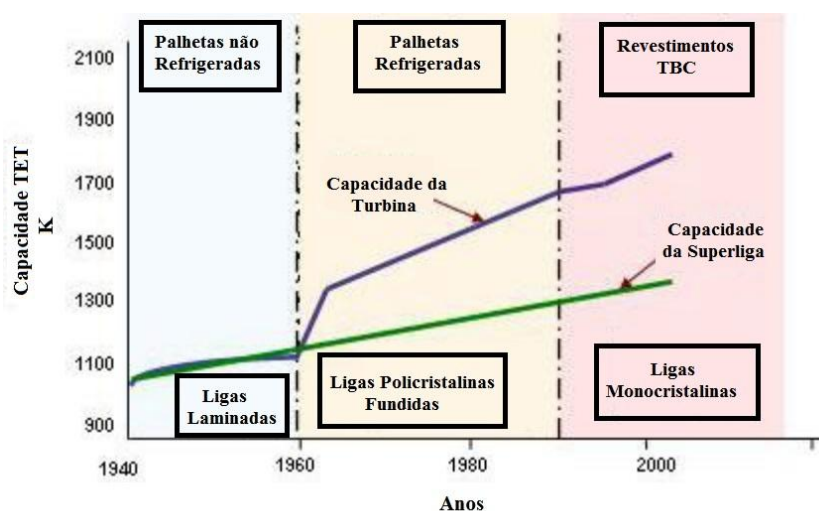


Figura 1.4- Aumento da Temperatura de Entrada na Turbina (TET) com o avanço da Tecnologia (ALMEIDA, 2005).

Acompanhando o desenvolvimento de novos revestimentos, a Aspersão Térmica (AT) apresentou um grande avanço em suas aplicações. Hoje, revestimentos TBC aplicados por Aspersão Térmica vêm sendo amplamente

utilizados. Enquanto o *Top Coat* providencia isolamento térmico, o *Bond Coat* é responsável pela formação da camada passiva (TGO), além de propiciar rugosidade para a deposição da camada cerâmica. A oxidação excessiva do *Bond Coat* pode levar ao deslocamento da camada cerâmica, diminuindo o tempo de vida do componente. A escolha das liga, do processo de deposição e dos parâmetros corretos na aplicação do *Bond Coat* podem levar a um aumento na vida útil dos revestimentos, e consequentemente, dos componentes revestidos.

1.1. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da formação de óxidos e porosidade no *Bond Coat* na microestrutura e durabilidade de sistemas do tipo Barreira Térmica expostos a elevadas temperaturas (superiores a 900°C), utilizando ligas a base de NiAl como *Bond Coat* depositados pelos processos de Aspersão Térmica HVOF e *Plasma Spray*.

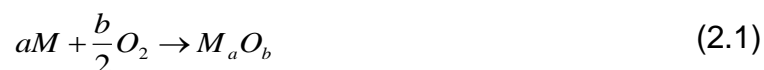
1.1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Definir os parâmetros de deposição das diferentes ligas depositadas de modo a produzir revestimentos mais densos, com menor porosidade e que propiciem a formação de uma camada passiva de Alumina, estável em elevadas temperaturas, protegendo o substrato contra a oxidação.
2. Analisar influência do teor de óxidos e poros na resistência dos revestimentos submetidos a ensaios de Ciclagem Térmica e Oxidação Isotérmica e seus efeitos nas diferentes ligas após estes ensaios.
3. Estudar a influência de diferentes ligas a base de NiAl na resistência a oxidação em elevadas temperaturas.

2. CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. OXIDAÇÃO DE LIGAS METÁLICAS

O processo inicial de oxidação dos metais envolve a adsorção de átomos de Oxigênio na superfície de metal. O Oxigênio pode então reagir com a superfície, formando núcleos de óxido e / ou um filme completo, a equação 2.1 apresenta uma equação generalizada para essa reação (KOFSTAD, 1966).



O filme de óxido inicial produzido cria uma barreira entre o metal e o Oxigênio, a oxidação, assim, para que a oxidação prossiga requer-se difusão no estado sólido dos cátions (M^{x+}) ou ânions (O^{2-}) através do filme de óxido, isto é, ou o metal precisa ser transportado através do óxido até a interface óxido/gás e reagir, ou Oxigênio precisa penetrar na camada oxidada até o metal (ANŽEL, 2000)

BIRKS (2006) relata que a taxa de oxidação é dependente, em grande parte, da difusão de cátions e/ou ânions através do óxido e também é afetada pela temperatura, pressão de Oxigênio, tempo e preparação da superfície. Sob condições ideais a taxa de oxidação da maioria dos metais seguirá um desses três comportamentos: em baixas temperaturas a taxa segue um comportamento logarítmico; em altas temperaturas um comportamento do tipo parabólico; e sob condições de não-proteção, um comportamento linear. Em processos de oxidação, a cinética parabólica ocorre quando o ganho de massa ou o crescimento de óxido sobre uma amostra é proporcional à raiz quadrada do tempo. (FROMHOLD, 1976 e MEHRER, 2007).

2.1.1. TAXA DE CRESCIMENTO PARABÓLICO

Em processos de oxidação, a cinética parabólica ocorre quando o ganho de massa ou o crescimento dos óxidos em uma amostra são proporcionais à raiz quadrada do tempo. Em geral, a cinética parabólica indica a difusão dos reagentes (Al, O) através da escala crescente de óxidos determina a taxa de reação (KOFSTAD 1966). ZHAO *et al.*, 2011 afirmam os altos teores de Alumínio presentes no *Bond Coat* promovem uma taxa de crescimento parabólico da camada de alumina que compõe a TGO. Esse comportamento pode ser descrito a partir da primeira lei de Fick, o que indica que a oxidação

do Alumínio presente no substrato é controlada pela difusão. Dessa maneira, se a difusão dos íons do Metal (M) é determinante de taxa, a taxa de oxidação é proporcional ao fluxo dos cátions através da escala de óxido.

$$\frac{dx}{dt} \propto j_M \quad (2.2)$$

E o Fluxo de cátions, j_M , pode ser escrito como:

$$j_M = c_M v_M \quad (2.3)$$

Onde c_M é a concentração em cm^{-3} de partículas e v_M é a velocidade dos íons de M em cm^2s^{-1} . Como a velocidade da partícula é proporcional a força, F , na partícula:

$$v_M = B_M F \quad (2.4)$$

No qual B_M é a mobilidade dos íons. No caso da oxidação metálica, a força motriz resulta do gradiente de potencial químico através da escala de óxido. Expressando o potencial químico como μ_M , essa força pode ser escrita como:

$$F = \frac{d\mu_M}{dx} \quad (2.5)$$

Combinando as equações (2.4) e (2.5)

$$j_M = c_M B_M \frac{d\mu_M}{dx} \quad (2.6)$$

Da relação:

$$\mu_M = \mu_M^0 + kt \ln a_M \quad (2.7)$$

E reescrevendo a equação (2.7):

$$\frac{d\mu_M}{dx} = kt \frac{\ln a_M}{dx} = \frac{kt}{a_M} \frac{da_M}{dx} \quad (2.7)$$

Num sistema ideal, a concentração, c_M , é equivalente à atividade, a_M . Substituindo as equações, tem-se:

$$j_M = c_M B_M \frac{kt}{c_M} \frac{dc_M}{dx} = B_M kt \frac{dc_M}{dx} \quad (2.8)$$

Conforme descrito na equação (2.2)

$$\frac{dx}{dt} = [\text{constante}] j_M = [\text{constante}] B_M kt \frac{dc_M}{dx} \quad (2.9)$$

Se assumirmos que o potencial é fixo cada contorno da escala de óxido, pode-se substituir dc_M/dx por $\Delta c_M/x$. É possível, então introduzir a constante de taxa parabólica k :

$$k' = B_M k t \Delta_M \quad (2.10)$$

Combinando as equações (2.9) e (2.10):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad (2.11)$$

E rearranjando e integrando a equação (2.11):

$$\int_0^x x dx = \int_0^t k' dt \quad (2.12)$$

Chegando então a lei da taxa parabólica:

$$x^2 = 2k't \quad (2.13)$$

Da qual se pode observar que a concentração é proporcional a raiz quadrada do tempo:

$$x = \sqrt{2k't} \rightarrow x \propto \sqrt{t} \quad (2.13)$$

Geralmente o crescimento/ganho de massa da TGO segue esse comportamento, dobrando de espessura ou massa para um tempo 4 vezes maior.

2.2. SELECÃO DE LIGAS RESISTENTES A OXIDAÇÃO

A seleção cuidadosa do elemento a ser oxidado é importante para assegurar que o óxido desejado formado seja mais estável do que o óxido do metal principal na liga. Deste modo, ligas a base de NiAl, tendem a formar alumina, pois a estabilidade de alumina é consideravelmente maior do que a do óxido de Níquel. No entanto, além da estabilidade do óxido em determinada temperatura, um fator igualmente importante é a taxa de crescimento do óxido.

Em princípio, pode-se formar uma camada de óxido protetor sobre uma liga a base de Níquel a partir de qualquer um dos elementos listados na Figura 2.1, pois estes formam óxidos mais estáveis que o NiO. Sem embargo, a taxa de crescimento de óxido é igualmente importante, pois para uma melhor proteção contra oxidação, esta taxa deve ser a menor possível (JACSON *et al.*, 2009).

No caso dos óxidos mostrados na Figura 2.1, podemos ver que todos estes óxidos selecionados são estáveis na faixa de temperatura mostrada. Em destaque na imagem, estão os óxidos mais estáveis que os óxidos de Níquel, dentre eles a crômia (Cr_2O_3) e alumina (Al_2O_3).

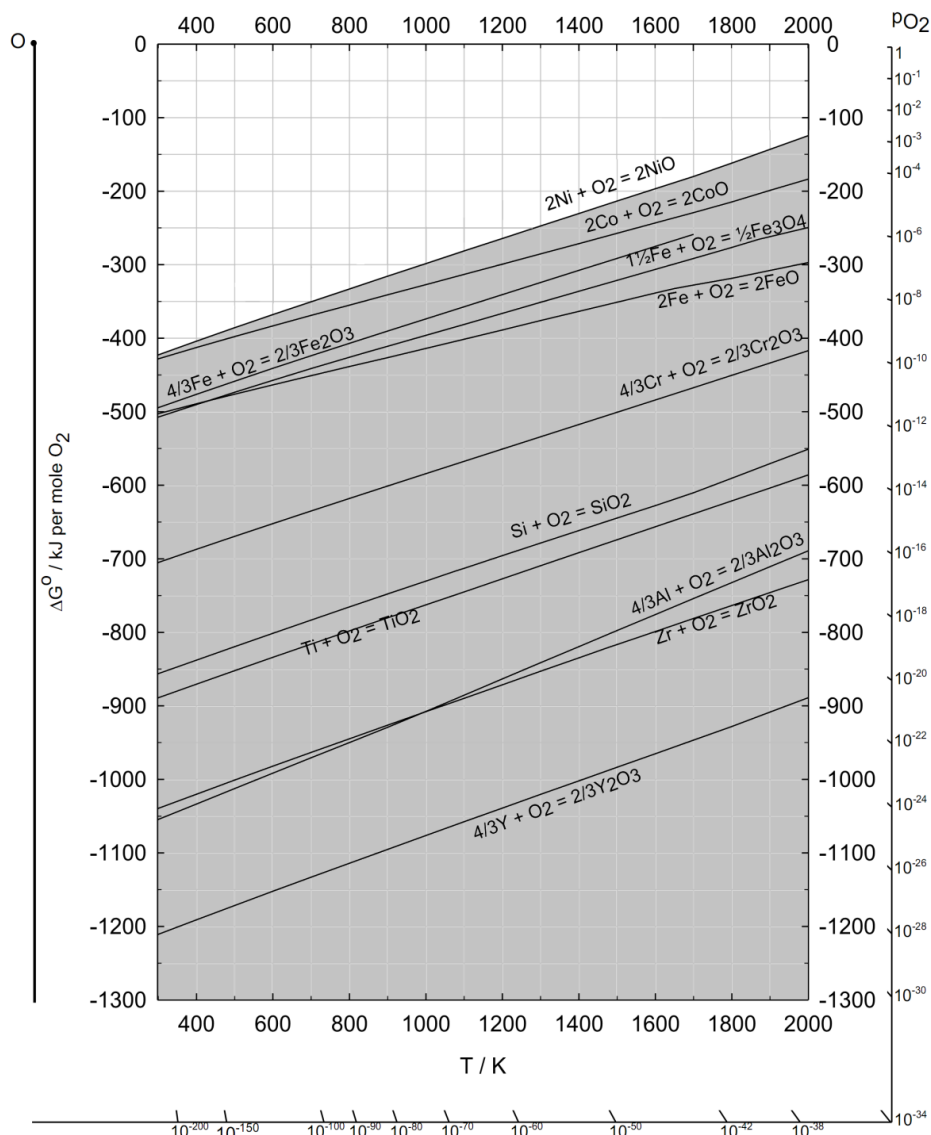


Figura 2.1- Diagrama de Ellingham para alguns óxidos relevantes em sistemas TBC. Adaptado a partir de BIRKS *et al.* (2006).

A maioria das ligas usadas em temperaturas acima de 800°C contém Alumínio e Cromo suficiente para formar uma camada externa de Cr_2O_3 e Al_2O_3 para proteção contra oxidação, uma vez que estes óxidos apresentam baixa taxa de crescimento. Contudo, tais óxidos são muito suscetíveis a trincas e delaminação durante ciclos térmicos (STOTT, 1987). A Figura 2.2 apresenta a constante de proporcionalidade da taxa parabólica de crescimento para alguns óxidos, para menores constantes ocorre uma menor taxa de crescimento do óxido.

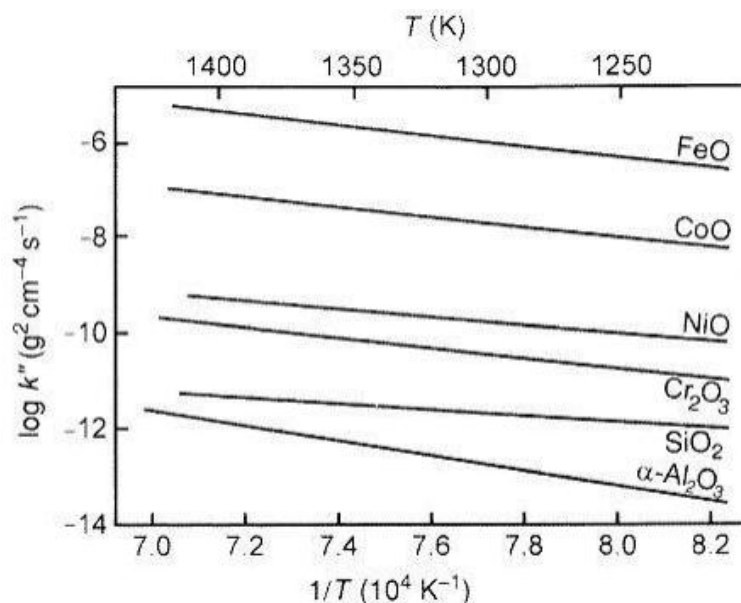


Figura 2.2-Constante de proporcionalidade da taxa parabólica de crescimento para alguns óxidos (STOTT, 1987).

2.2.1. LIGAS COM ADIÇÃO DE CROMO E ALUMÍNIO

A crômia é um importante óxido protetor em temperaturas entre 600-900°C, e tem sido amplamente utilizado em aplicações tais como catalisadores. Entretanto em temperaturas superiores a 950°C com altas taxas de fluxo gás, tende a converter-se em um óxido gasoso, o que limita sua aplicação nessas temperaturas (BERTHOD, 2005). Desta forma, para aplicações acima de 950°C, a alumina é um óxido mais estável. Sabendo que nessas temperaturas a alumina oferece uma melhor proteção para a liga, é importante escolher uma liga que forneça Alumínio o suficiente para a formação dessa camada de óxido protetora, e também para que essa camada seja repostada devido às trincas e delaminação desse óxido na superfície.

Outro ponto importante a ser considerado é que é necessário balancear a adição de Alumínio com a preservação das propriedades mecânicas da liga. Uma concentração de Alumínio em torno de 5 a 6% é a quantidade mínima exigida para a formação de uma escala de alumina na superfície da liga (EZUGWU, 1999). Cromo pode ser adicionado com a finalidade de providenciar pontos para a nucleação de alumina, aumentando a probabilidade da formação deste óxido (JACSON *et al.*, 2009). Este processo é conhecido como “*gettering*” (KHANNA, 2002). Dessa maneira ligas com teores até 3% podem

formar a camada de alumina em sua superfície, ao invés de 5 a 6% como nas ligas sem adição de Cromo.

Pode ser observado na Figura 2.3 que as típicas superligas usadas em aplicações de altas temperaturas, geralmente não contêm Alumínio suficiente para formar uma contínua camada de alumina, formando assim, óxidos mistos de Níquel, Cromo e Alumínio (EVANS e Taylor, 2006). Por essa razão, essas ligas requerem a aplicação revestimentos com altos teores de Alumínio para aumentar a concentração de Alumínio na superfície e permitir a formação de uma camada contínua e homogênea de alumina e que possa repor a camada quando esta for delaminada.

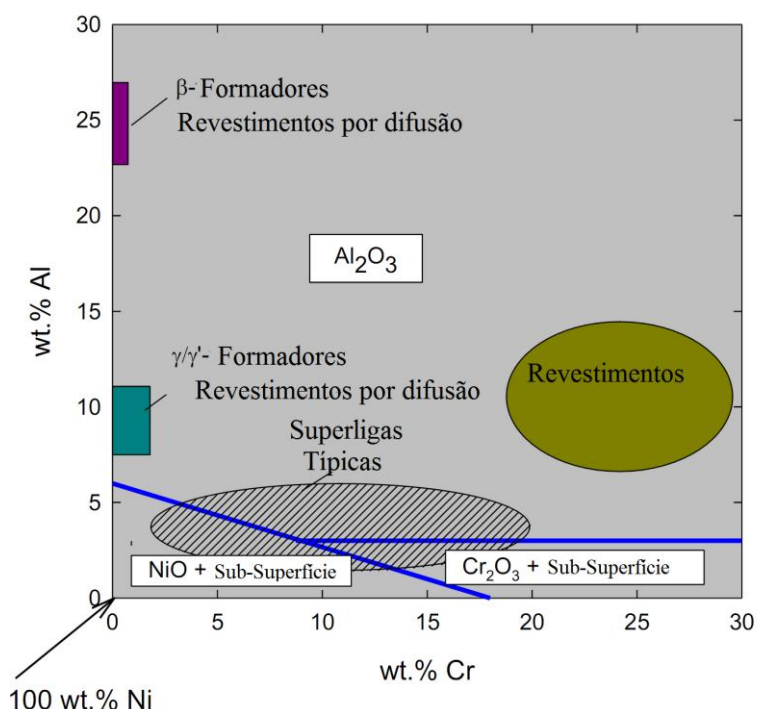


Figura 2.3- Desenho esquemático do tipo de óxidos formados no sistema NiCrAl em temperaturas entre 1000-1200°C. Adaptado de EVANS e Taylor (2006).

2.2.2. INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO NAS LIGAS NiAl

A oxidação seletiva do Alumínio para formar a camada passiva leva a diminuição ou esgotamento do Alumínio presente na liga. Quando a liga atinge valores inferiores a 3% de Alumínio, a camada de alumina para de se regenerar e outros óxidos começam a formar, principalmente óxidos de Níquel, consumindo o Níquel da Liga (EZUGWU *et al.*, 1999). Por esse motivo, é importante utilizar revestimentos com altos teores de Alumínio, para enriquecer

a quantidade de Alumínio presente na superfície e fornecer Alumínio suficiente para que a camada de Alumínio possa se regenerar.

2.3. NiAl e Ni₃Al e SUAS PROPRIEDADES DE RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS.

Durante a deposição das ligas utilizadas como Bond Coat é comum a formação de intermetálicos no revestimento. Neste capítulo se estudam as propriedades de resistência a oxidação e desgaste em elevadas temperaturas (acima de 800°C) das ligas e intermetálicos de Ni₃Al e NiAl, os principais intermetálicos de Níquel-Alumínio, para compreender o efeito da adição de elementos de liga, carbetos, fluoretos e terras raras nos mecanismos de oxidação e desgaste dessas ligas, buscando melhorar essas propriedades em altas temperaturas.

O diagrama de fases Níquel-Alumínio mostra dois compostos intermetálicos estáveis em alta temperatura, Ni₃Al e NiAl (Figura 2.4). O composto Ni₃Al tem uma estrutura cristalina L₁₂, um derivado da estrutura cúbica de face centrada (CFC); o NiAl possui uma estrutura B₂, um derivado da estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Por causa das diferentes estruturas cristalinas, os dois aluminetos de Níquel tem propriedades físicas e mecânicas distintas. Estes intermetálicos possuem uma série de atributos que os tornam atraentes para aplicações em alta temperatura. Ambos contêm uma quantidade suficiente de Alumínio para formar, em ambientes oxidantes, filmes finos de alumina (Al₂O₃) que é um óxido estável e protetor.

Na transformação do NiAl→Ni₃Al em um revestimento, parte do Alumínio do intermetálico NiAl é consumido na formação do óxido protetor e conforme o consumo de Alumínio aumenta, parte Níquel começa a oxidar. O equilíbrio entre as fases de um revestimento e uma superliga é o principal requisito a ser atendido quando se desenvolvem revestimentos para palhetas de turbinas e aletas utilizadas em altas temperaturas (BIRKS *et al.*,2006).

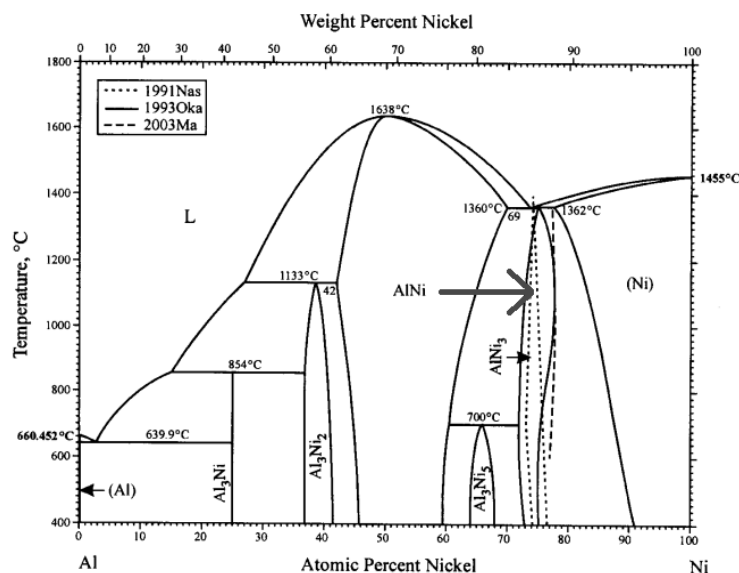


Figura 2.4-Diagrama de fase Níquel-Alumínio (OKAMOTO,2004).

A literatura relata que o intermetálico Ni_3Al possui grande resistência mecânica e resistência à oxidação em elevadas temperaturas, mas apresenta um comportamento frágil em baixas temperaturas. Este intermetálico é um dos constituintes mais importantes usados para aumentar a resistência mecânica em superligas a base de Níquel. A adição de pequenas quantidades de Boro (~ 0.1 wt%) pode aumentar a ductilidade desse intermetálico e eliminar o comportamento frágil em temperatura ambiente (TAMARIN,2002 e METHAM e VAN DE VOORDE, 2000).

O Ni_3Al é um dos intermetálicos que exibe uma tensão de escoamento que aumenta com o aumento da temperatura. Este comportamento torna o Ni_3Al mais resistente que muitas ligas de solução-sólida em elevadas temperaturas e isto sugere que esses intermetálicos apresentam boas propriedades de resistência ao desgaste (GONG *et al.*,2011). Algumas de suas potenciais aplicações são em componentes de turbinas a gás, água e vapor, componentes da indústria aeroespacial (que exigem resistência em altas temperaturas auxiliada a baixa densidade), pistões e válvulas, moldes permanentes e ferramentais.

Em termos de propriedades, o NiAl possui um maior potencial para aplicações em altas temperaturas do que Ni_3Al . Este tem um maior ponto de fusão (1638°C contra 1362°C), uma densidade menor ($5,86 \text{ g/cm}^3$ para o NiAl contra $7,50 \text{ g/cm}^3$ para o Ni_3Al) e um maior módulo de Young (294 GPa contra 179 GPa) (OZDEMIR *et al.*, 2008). A importância da densidade se dá na busca

de conseguir materiais de alto desempenho em altas temperaturas, aliados ao baixo peso dos materiais. A indústria aeronáutica e aeroespacial, por exemplo, busca cada vez a redução de peso em seus componentes, uma liga resistente a altas temperaturas com menor densidade pode ser utilizada nessa redução de peso (SCARDI e LEONI, 2001).

As ligas NiAl apresentam baixa resistência mecânica em temperatura ambiente e fluência a elevadas temperaturas, porém como este alumineto apresenta um suave aumento na ductilidade acima de 400 °C e se torna muito dúctil a temperaturas superiores a 600°C, não há dificuldades em sua fabricação em elevadas temperaturas. A adição de elementos ternários pode diminuir ou eliminar esses efeitos que prejudicam a utilização das ligas Níquel-Alumínio (PÉVÉDIC,2007). BESTOR (2010) ressalta que estudos recentes mostram que a resistência à oxidação corrosão e desgaste pode ser melhorada com a adição de pequenas quantidades de elementos como as terras raras

2.3.1. PARTICIPAÇÃO DE OUTROS ELEMENTOS NAS LIGAS NIAL

A adição de elementos reativos melhora as propriedades protetoras dos intermetálicos NiAl. Elementos tais como C, Mo, Si e Cr, e a adição de novas fases às ligas resultam em diferentes propriedades quando adicionados as ligas Níquel-Alumínio (GONG *et al.*,2011).

Os elementos reativos quando adicionados normalmente formam novas fases e podem também influenciar na microestrutura da liga e em diversas propriedades, como resistência mecânica e dureza. DONG *et al.* (2010) observam também que de acordo com o método de fabricação ou deposição de ligas a microestrutura final interfere na resistência a oxidação e desgaste.

A baixa resistência a fluência dos intermetálicos NiAl pode ser melhorada com a adição de Molibdênio. Além de proporcionar uma alta resistência à fluência, a adição deste elemento aumenta a tenacidade à temperatura ambiente (REN *et al.*, 2005). ZEUMER e SAUTHOFF (1997) reportaram que a adição de Tântalo em ligas NiAl aumenta a resistência a fluência à 1200°C, formando uma fase laves NiAl-Ta, verificando também que adições de Nióbio pode causar um efeito similar de incremento na resistência a fluência, formando a fase NbNiAl que aumenta também a ductilidade em baixas temperaturas.

Segundo SONG *et al.* (2004), a adição dos elementos, Nióbio, Titânio e Silício auxiliam na transformação martensítica da fase β -NiAl \rightarrow β' -NiAl sob resfriamento rápido, que posteriormente no envelhecimento se transforma nas fases β com precipitados da fase dúctil γ' . A formação de martensita diminui a tensão de escoamento e aumenta a tenacidade à fratura, comportando-se como uma fase macia (HANGEN E SAUTHOFF, 1999). A adição de Co, Cr e Pt também auxiliam a transformação martensítica do intermetálico, formando martensita induzida por deformação, que também propicia ductilidade ao intermetálico e tenacidade em alta temperatura, segundo THOMPSON (2010).

Ademais, a adição de platina, assim como Irídio e Rutênio, em ligas intermetálicas também melhora a aderência do filme óxido de alumina, diminuindo o deslocamento (*spallation*) da camada protetora e aumentam a resistência a oxidação. Contudo, segundo LEYENS *et al.* (2000) e PINT *et al.* (1998 e 2000), a adição de Hf propicia maior resistência à oxidação que a Pt, Ir e Ru. Em seus estudos GUO *et al.* (2008) descobriram que a quantidade de Hf que proporciona a melhor resistência a oxidação é de 0,5%.

A adição de pequenas quantidades de Disprósio pode aumentar a resistência a oxidação cíclica em ligas a base de NiAl (ZHANG, 2006). GUO *et al.* (2009 e 2011) observaram que a adição de 0,05% de Dy não somente melhora a resistência a oxidação cíclica como também diminui a taxa de oxidação em relação ao NiAl dopado com teores maiores de Dy e promovem um refino dos grãos de NiAl devido a precipitação de DyNi_2Al_3 nos contornos de grão. Esse refinamento de grão também atribui uma maior resistência mecânica a essas ligas.

Para estudar a resistência a oxidação, TAMARIN (2002) utilizou amostras de Ni_2Al_3 , Ni_3Al e NiAl (com e sem a adição de Cr ou Si), fundidas em um forno de indução a vácuo. Ele averiguou que a adição de silício tem um efeito benéfico sobre a resistência à oxidação diminuindo a delaminação da camada óxida. O principal objetivo da adição de silício é proporcionar, em conjunto com o boro, características auto-fluxantes. O silício possui também uma forte influência sobre as propriedades de desgaste das ligas, além de auxiliar na resistência contra a oxidação e sulfetação, embora análises microestruturais não demonstrem diferenças nas microestruturas de ligas NiAl com adição de Silício.

2.3.2. ÓXIDOS DE TERRAS RARAS E METAIS REFRAATÓRIOS

A resistência à oxidação dos intermetálicos NiAl e Ni₃Al ainda pode ser melhorada adicionando óxidos de Ítrio e de outros elementos refratários como o Háfnio, Zircônio e Cério, que reduzem a taxa de crescimento de óxidos (JEDLIŃSKI e MROWEC,1987) .

JEDLIŃSKI e MROWEC (1987) e GONZÁLEZ-CARRASCO *et al.*(1998) verificaram que a adição de ítria permite elevar a resistência mecânica das ligas NiAl além de melhorar a resistência a oxidação e corrosão em altas temperaturas.

A adição desses óxidos não somente melhoram as propriedades das ligas como também podem auxiliar na adesão destes revestimentos quando depositados por Aspersão Térmica. A adição de CeO₂ em revestimento de NiAl depositados por HVOF reduz a tendência ao deslocamento durante a deposição e melhora a molhabilidade e adesão dos revestimentos de NiAl ao substrato .

É importante ressaltar que esses óxidos têm efeitos benéficos nas propriedades em altas temperaturas quando acrescentados em pequenas quantidades, já quando acrescentados em grandes teores podem acelerar o processo de oxidação. WANG *et al.* (2008) verificaram que a adição de 2% de Céria aumenta a resistência ao choque térmico, além de proporcionar aumento na dureza e módulo de elasticidade do revestimento, tornando essas ligas atraentes também para serem utilizadas em aplicações que requerem resistência ao desgaste.

A combinação da adição desses elementos pode aumentar a temperatura de trabalho em componentes sujeitos a desgastes em elevadas temperaturas, como componentes de motor ou turbinas a gás que estão sujeitos a condições severas de desgaste, corrosão e erosão em temperaturas que podem exceder 800°C.

Apesar dos intermetálicos NiAl e Ni₃Al apresentarem propriedades atrativas para o uso em altas temperaturas, algumas de suas propriedades como baixa resistência a fluência em elevadas temperaturas e fragilidade em temperatura ambiente limitam o seu uso. A adição de elementos ligas pode diminuir ou eliminar essas propriedades prejudiciais e ainda melhorar a

resistência mecânica e a resistência à corrosão e oxidação em altas temperaturas.

2.3.3. OXIDAÇÃO DE REVESTIMENTOS NiCoCrAlY

Como discutido anteriormente, para proteção contra oxidação em temperaturas superiores a 900°C, uma camada densa de α -alumina é preferível, pela baixa taxa de crescimento desse óxido. Quando não há a adição de Cromo na liga é necessário um teor mínimo de 6% de Alumínio, já nos casos de ligas com adição de concentrações de Cromo superiores a 10%, um teor mínimo de 3% de Alumínio é necessário. Um revestimento de uma liga NiCoCrAlY deve conter em torno de 10% de Alumínio a fim de providenciar uma larga reserva de Alumínio para a formação e regeneração da camada de alumina, evitando ou retardando o esgotamento de Alumínio da liga e a oxidação do Níquel presente nela. A adição de elementos reativos como Ítrio, em teores inferiores a 1%, providencia uma maior aderência da camada de alumina do *Bond Coat*. Altos teores de Y levam a um aumento na taxa de crescimento de óxidos, sendo prejudicial ao revestimento (DAVIS, 2004).

O cobalto pode proporcionar uma maior resistência ao desgaste às ligas NiAl, ligas a base Níquel-Alumínio-Cobalto além de sua resistência ao desgaste em altas temperaturas, apresentam uma boa resistência a corrosão (KASHANI *et al.*, 2007).

2.4. TBC- REVESTIMENTOS POR BARREIRA TÉRMICA

Os TBC's (Thermal Barrier Coating) ou Revestimentos de Barreira Térmica são usados frequentemente para reduzir a temperatura no metal base das palhetas e, em consequência, aumentar a vida útil do componente usado. Caso o revestimento se destaque do substrato metálico, a temperatura do metal aumenta, mas não acima de uma temperatura crítica que possa causar danos estruturais na palheta (TAMARIN, 2002). As temperaturas de entrada nas primeiras palhetas de uma turbina a gás podem atingir até 1400°C. Manter constante os níveis de refrigeração ao elevar a temperatura de entrada na turbina podem ser uma opção para aumentar a eficiência da turbina, alternativa

limitada pelos materiais utilizados nestas partes. O revestimento aplicado nas partes quentes aumenta a resistência destes materiais à oxidação e corrosão em temperaturas elevadas e ambientes oxidantes (ALMEIDA, 2003).

A união de técnicas de refrigeração com o revestimento permite obter um gradiente térmico responsável pela queda de temperatura nas palhetas, resultando em um grande benefício à eficiência. Estes revestimentos são constituídos de materiais isolantes térmicos, normalmente cerâmicos, com espessura suficiente para permitir uma significativa diferença de temperaturas entre a liga metálica do substrato e a superfície exposta aos gases quentes (EVANS, 2001).

Com os revestimentos pode-se, alterando apenas a parte superficial do componente, modificar a resposta ao ambiente, conferindo propriedades completamente diferentes ao mesmo, o que resulta numa das grandes vantagens de sua utilização. Alguns dos benefícios alcançados são: redução dos custos de manutenção, temperaturas maiores de operação, redução das cargas térmicas, aumento da resistência ao desgaste, à erosão e à corrosão e redução da oxidação em altas temperaturas (PAREDES, 2009).

2.4.1. CONSTITUINTES DE UM TBC

Há quatro constituintes principais em um sistema de barreira térmica (Figura 2.5). Estes são: a superliga tratada por substrato; uma camada de ligação (*Bond Coat*) contendo Alumínio, que se situa entre o substrato e o *Top Coat*; uma camada de óxido termicamente crescido (TGO), composta predominantemente de α -alumina que se forma sobre a camada de ligação e o revestimento cerâmico em si, também chamado de *Top Coat* (LIU *et al*, 2009). O TGO em revestimentos depositados por EBPVD é induzido por tratamentos térmicos para providenciar a rugosidade necessária à deposição do *Top Coat*. Em revestimentos depositados por Aspersão Térmica o TGO se forma durante a exposição dos componentes revestidos da Turbina a elevadas temperaturas.

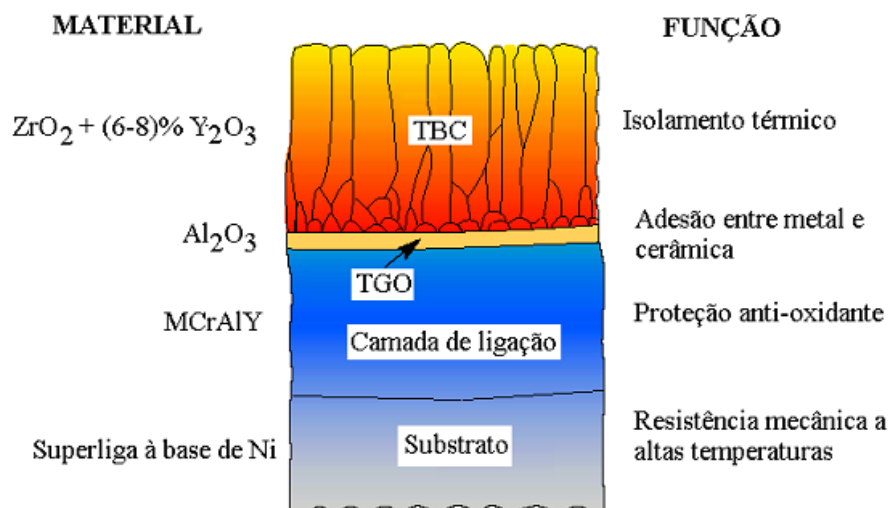


Figura 2.5—Esquema de um revestimento para uso como barreira térmica com as respectivas funções (ALMEIDA, 2003)

Dessa maneira, o sistema TBC apresenta uma transição suave e progressiva do coeficiente de expansão térmica do substrato ($16 \cdot 10^{-6}/K$), passando pela camada de ligação ($11 - 13 \cdot 10^{-6}/K$) e chegando ao revestimento cerâmico ($5 - 10 \cdot 10^{-6}/K$), reduzindo as tensões térmicas geradas durante a operação dos TBC (EVANS, 2001).

Para aplicações em turbinas a gás que operam em altas temperaturas, uma combinação de um *Bond Coat* (BC) e um *Top Coat* (TC) que providencie isolamento térmico é requerida. A estrutura típica de um *Bond Coat* consiste em um revestimento depositado pelos processos de EBPVD ou Aspersão Térmica, ou ainda um revestimento por difusão. Normalmente ocorre uma interdifusão de elementos na interface, com a difusão de Alumínio no substrato e de Níquel no revestimento, levando a formação de precipitados nessa região (STÖVER e FUNKE, 1999). Essa zona de interdifusão aumenta a aderência do revestimento ao substrato.

A camada cerâmica deve ser estável na temperatura de trabalho e ambiente, ser quimicamente compatível e aderir ao TGO. Normalmente é utilizado como revestimento uma liga de Zircônia dopada com teores de Ítria entre 6-8%, os quais estabilizam a Zircônia numa fase tetragonal e previnem uma grande mudança volumétrica que pode ser causada devido ao aumento de temperatura (DESHPANDE, 2006). Esse material provê estabilidade térmica e resistência à deformação em temperaturas maiores que $1200^{\circ}C$.

2.4.2. SUBSTRATO

Os materiais utilizados normalmente na fabricação de palhetas de turbina de alto desempenho são as superligas à base de Níquel. Contudo essas ligas apresentam elevado custo e não são fabricadas no mercado nacional. Por essa razão, os trabalhos nesta área tendem a utilizar substratos mais baratos e de fácil aquisição como os aços inoxidáveis austeníticos (ALMEIDA, 2005). O aço inoxidável AISI 304, possui diversas propriedades semelhantes às superligas tais quais coeficiente de dilatação térmica, afinidade química e ponto de fusão, e vem sendo utilizado como substrato em pesquisas onde se buscam investigar as diversas camadas de um sistema TBC (JAMARANI *et al.*, 1992).

Contudo, um dos grandes problemas encontrados em testes de oxidação em revestimentos TBC é a falha prematura do revestimento devido à deformação ou oxidação excessiva do substrato. SCHULZ *et al.* (2001) ressaltam que o tempo de vida do TBC não depende apenas do *Bond Coat* mas também da resistência do substrato. Com a intenção de caracterizar quantitativamente a oxidação dos revestimentos a elevada temperatura, é necessária fazer a remoção do substrato ou isolá-lo da atmosfera de oxidação. Porém, para se analisar a aderência do *Bond Coat* ao substrato, torna-se importante analisar os efeitos da oxidação na interface. ÇELIK *et al.* (1997) averiguaram que os testes de Ciclagem Térmica, em temperaturas superiores a 800°C, realizados em substratos de aço inoxidável AISI 304L com *Bond Coat* de ligas à base de NiAl e NiCrAl apresentaram elevada taxa de oxidação no substrato.

2.4.3. INTERAÇÕES ENTRE O SUBSTRATO E O REVESTIMENTO

A difusão de elementos na interface substrato/revestimento influencia consideravelmente a vida do revestimento. De uma forma geral, o revestimento contém mais elementos reativos do que o substrato. A adição desses elementos, como discutido anteriormente, podem aumentar a resistência mecânica e a resistência à oxidação das ligas em elevadas temperaturas (REN *et al.*, 2005 e METHAM e VAN DE VOORDE, 2000). Revestimentos com altos teores de Alumínio podem compensar os baixos teores da liga proporcionando uma maior resistência à oxidação. STÖVER e FUNKE (1999) verificaram que

em revestimentos TBC, durante as operações em altas temperaturas o Alumínio e o Cromo presente nos revestimentos tendem a ser consumidos para a formação da TGO, mas também se difundem no substrato, diminuindo os teores de Alumínio no revestimento. Uma vez que todo o Alumínio do revestimento seja consumido, outros óxidos começam a formar-se (EZUGWU *et al.*, 1999).

2.5. ASPERSÃO TÉRMICA

A Aspersão Térmica consiste em um grupo de processos por meio dos quais é possível depositar, sobre uma superfície previamente preparada, camadas de materiais metálicos ou não metálicos. Através de uma fonte de calor gerada no bico de uma pistola apropriada para o processo é possível levar o material a um estado fundido ou semifundido. Após a fusão, o material em fase de solidificação é acelerado por gases sob pressão contra um substrato. Ao atingir o substrato, as partículas semifundidas se deformam e transferem energia térmica, aderindo primeiramente ao metal de base e em seguida às partículas já aderidas. Assim, qualquer material que não se decomponha enquanto fundido pode ser utilizado como revestimento.

A típica estrutura de revestimentos depositados por Aspersão Térmica é lamelar, as partículas aquecidas ao se chocarem contra o substrato adquirem o formato de “panquecas”, contudo de acordo com o processo e parâmetros utilizados, outras estruturas podem ser formadas (AWS, 1985). No impacto, as partículas não fundidas podem rebater ou ser aprisionadas, formando ligações fracas com o resto do revestimento (Figura 2.6). Este é um dos motivos porque os parâmetros de aspersão, para a maioria dos métodos de deposição, devem ser otimizados de tal forma que a grande maioria das partículas fiquem aderidas ao substrato ou nas partículas já ancoradas.

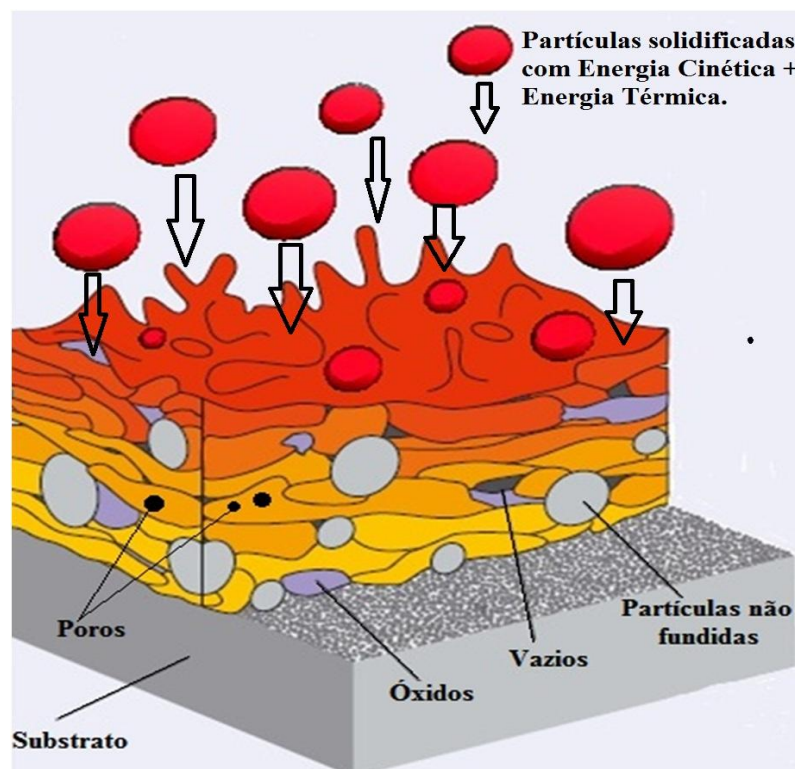


Figura 2.6- Desenho esquemático da seção transversal típica de um revestimento aspergido termicamente. Adaptado de KREPSKI(1993)

A porosidade consiste em cavidades isoladas (vazios) e de poros. É importante ressaltar que, através da AT, obtêm-se revestimentos com porosidade variável, normalmente considerada inerente a estes processos. Afeta diretamente propriedades físicas como condutividade elétrica e térmica e diminui a coesão das camadas e sua aderência ao substrato (PAREDES, 2009). Contudo para determinadas aplicações, como em revestimentos biocerâmicos ou para reduzir a condutividade térmica de revestimentos TBC's, uma porosidade alta pode ser vantajosa.

2.5.1. INFLUÊNCIA DA PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A preparação correta da superfície pode auxiliar na obtenção de uma melhor adesão e melhor ancoramento. O procedimento para preparar o substrato tem a finalidade de deixar a superfície ativa permitindo que as partículas propelidas tenham no momento do impacto, a máxima potencialização de aderência (PAWLOSKI, 2009). O primeiro passo na preparação da superfície é remover contaminantes como óxidos, óleos, graxas e umidade que possam impedir o contato do material aspergido com a

superfície. Esta limpeza pode ser, por exemplo, química ou mecânica, como é o caso do jateamento abrasivo. Depois da limpeza o parâmetro mais importante na preparação da superfície é a rugosidade. A superfície deve apresentar uma rugosidade apropriada para proporcionar a aderência do revestimento ao substrato. O jateamento abrasivo além de propiciar uma limpeza adequada pode prover a rugosidade adequada (DAVIS, 2004). De um modo geral, a rugosidade superficial mais adequada para a maioria dos revestimentos gira em torno de um Ra entre 2,5 μm e 13 μm . Para um mesmo revestimento com espessura de camada menor, são necessários valores mais baixos de rugosidade, em torno de 1,3 μm (LIMA e TREVISAN, 2007).

O preaquecimento tem como objetivo proporcionar a queima e volatilização de graxas, óleos e da umidade que ficam retidos na superfície do metal, agindo também como um processo de limpeza (RODRIGUEZ *et al*, 2007). Este favorece a redução das tensões internas criadas no substrato durante o jateamento abrasivo, influenciando na aderência do revestimento, ademais, proporciona uma menor taxa de resfriamento das partículas no momento do impacto com o substrato, melhorando assim o efeito de molhamento das partículas com o substrato.

Geralmente nos processos de AT de uso industrial, as distâncias de projeção das partículas variam de 100 até 300 mm e, para obter uma aderência adequada ao substrato, este deve ter um grau de limpeza Sa3, isto é uma superfície isenta de óxidos e graxas. Na AT a limpeza é obtida através do jateamento abrasivo, o qual proporciona no substrato, limpeza e rugosidade tais que permitam o ancoramento mecânico das partículas no momento do impacto. Uma superfície apropriada tem os seguintes atributos (DAVIS, 2004):

- Limpeza que providencie o contato metal-metal para as interações interatômicas e metalúrgicas entre o substrato e as partículas aspergidas.
- Maior área Superficial: A rugosidade provê uma maior área superficial para o contato partícula substrato, aumentando a interação metalúrgica.
- Uma superfície áspera e irregular fornece mais oportunidades para que ocorra um interligamento mecânico.

Uma rugosidade adequada e o preaquecimento do substrato melhoram significativamente o efeito molhamento, permitindo a atuação mais contundente

do mecanismo de ancoramento mecânico da partícula no substrato. Tratamentos posteriores como o pós-aquecimento e outros tratamentos térmicos também podem trazer grandes benefícios com reduções de tensões, densificação de camadas em materiais auto-fluxantes e eliminação de impurezas (PAREDES *et al.*, 2006). O *Shot peening* (jateamento com granalhas esféricas) pode ser utilizado para deformar plasticamente as camadas da superfície, colocando-as num estado de tensões residuais compressivas e aumentando sua resistência à fadiga (DAVIS, 2004). O *shot peening* ainda produz endurecimento, compactação e diminuição da rugosidade superficial e pode ser utilizado para diminuir os níveis de porosidade e auxilia no aumento da microdureza.(PAREDES,2009)

2.5.2. PROCESSO AIR PLASMA SPRAY (APS)

Plasma é o nome dado a gases elevados a um nível energético superior ao estado gasoso normal. Gases comuns consistem de moléculas que, quando aquecidas, seguem as leis da física e termodinâmica clássicas, enquanto o plasma se comporta de acordo com leis próprias. A elevação do nível energético de gases di ou multiatômicos para plasma processa-se em dois estágios. Com alimentação de energia, tem-se inicialmente a dissociação da molécula para átomos independentes. Continuando a alimentação de energia, temos uma elevação do nível energético proporcional ao aumento da temperatura até chegarmos ao nível onde a energia alimentada causa a ionização do átomo. Submetendo-se um gás nobre ou mono atômico ao mesmo processo, a sequência é idêntica, com exceção da dissociação da molécula. A energia necessária para a dissociação e ionização do gás é liberada novamente quando este se esfria e esta energia é utilizada para o aquecimento e fusão dos materiais a serem depositados (PAREDES 2009).

A tocha do processo *Air Plasma Spray* (APS) é baseada no gerador de Plasma do tipo de Gerdien. O gerador de plasma consiste de um ânodo circular (1), normalmente de Cobre e um cátodo de Tungstênio com Tório (2). A descarga do arco elétrico por um gerador através dos conectores (3,4) aquece os gases de trabalho (5) os quais se expandem na atmosfera, formando um jato. O pó (6), suspenso no gás de transporte, é injetado no jato, que

transportam as partículas até colidirem com o substrato, formando o revestimento. A Figura 2.7 apresenta o desenho esquemático do funcionamento de uma pistola de Aspersão Térmica APS.

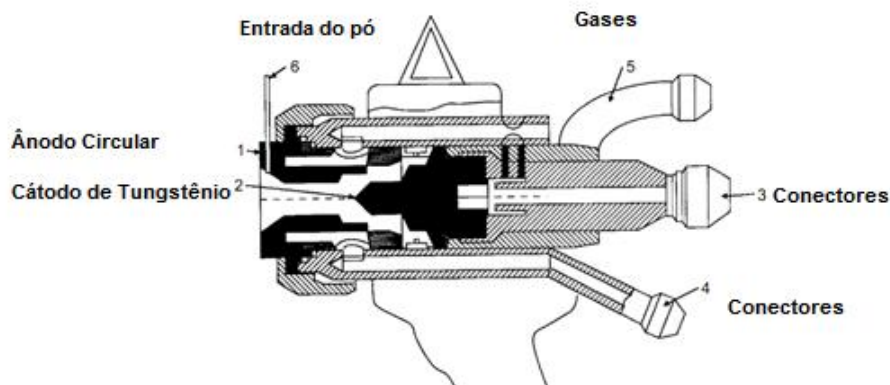


Figura 2.7- Esquema de Pistola de Aspersão Térmica pelo processo APS (Adaptado de PAWLOSKI, 2008) .

As temperaturas do plasma na pistola estão tipicamente em torno de 15000K dependendo do tipo de gás utilizado no plasma (Argônio, Nitrogênio, etc.), portanto através desse processo pode-se depositar praticamente qualquer material que possa ser fabricado na forma de pó (HEIMANN, 1996).

A aderência de revestimentos ao substrato depositados pelo processo APS geralmente estão na faixa de 15 a 25 MPa e a porosidade destes revestimentos entre 1 a 7%. Contudo a aplicação de algumas ligas utilizadas como *Bond Coat* (NiAl ou NiCrAl) podem alcançar valores acima de 70 MPa, dependendo dos parâmetros e modelo de pistola utilizados (PAWLOSKI,2008).

Em revestimentos TBC o *Top Coat* normalmente é depositado pelo processo EBPVD ou pelo processo *Plasma Spray* (KARAOGLANLI *et al.*, 2001 e CHEN *et al.*, 2008).

2.5.3. ASPERSÃO TÉRMICA A CHAMA DE ALTA VELOCIDADE (HVOF)

A Aspersão Térmica HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel Flame*) é um processo de deposição largamente empregado em indústrias como aeronáutica, aeroespacial e petroquímica, entre outros, devido as excelentes propriedades de resistência ao desgaste, corrosão e adesão ao substrato. Neste processo, o material a ser depositado encontra-se na forma de pó, que é injetado junto com uma chama de alta velocidade. Um combustível gasoso ou

líquido, como propileno, Hidrogênio, propano ou querosene, é misturado com Oxigênio. A temperatura da chama é determinada pela razão da vazão de Oxigênio/gás, podendo ultrapassar 3100°C.

Por esta razão o bocal é constantemente arrefecido. Essa queima ocorre em uma câmara de combustão a alta pressão e após a combustão gases são liberados e se expandem através de um bocal para fora da pistola a velocidades supersônicas. (PAREDES, 2009). A Figura 9 mostra esquematicamente dois modelos de tochas de HVOF.

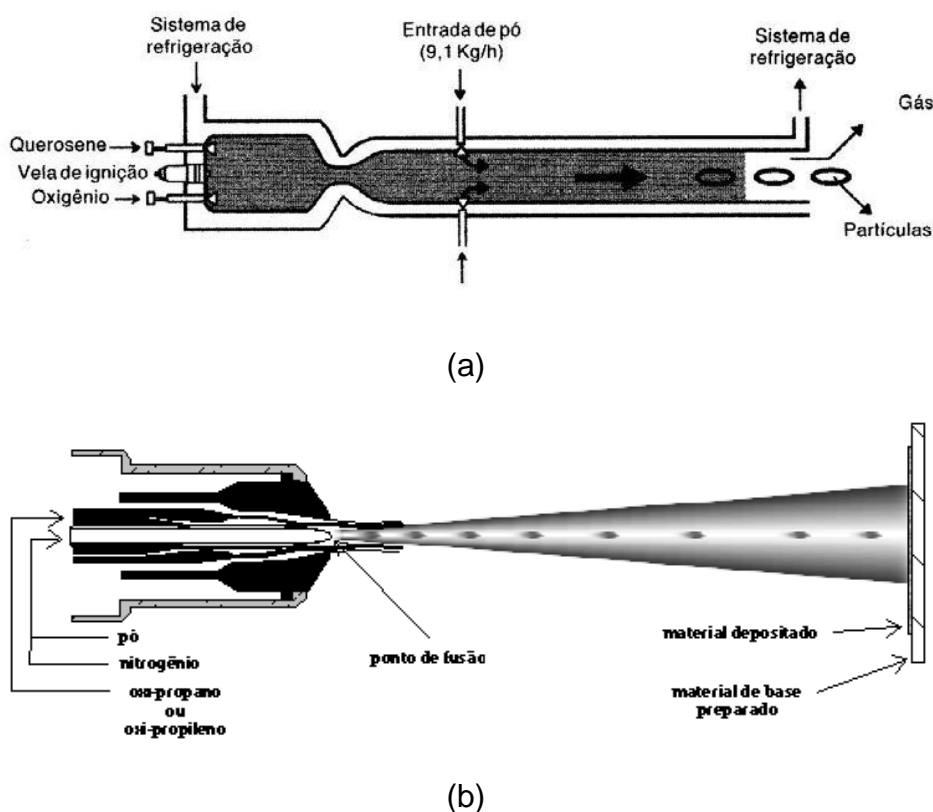


Figura 2.8 - a) Esquema de uma tocha de AT supersônico HVOF tipo convergente divergente.
 b) Esquema do tipo de pistola com câmara Venturi.

No modelo da Figura 2.8 (a), a alimentação do pó é realizada imediatamente após a expansão dos gases, elas entram em combustão na câmara e saem com elevada energia cinética e térmica, transportando as partículas até o substrato a ser revestido. No modelo da Figura 2.8 (b), a alimentação do pó no bocal é realizada de forma concêntrica ao bico da pistola.

Utilizando gás nitrogênio para transferir o pó, inclusive no trajeto até o bico. O pó é atomizado ao passar por uma câmara quente tipo Venturi que além de aquecido tem a velocidade aumentada. O pó não passa por fusão devido ao curto intervalo de tempo que estas partículas ficam na fonte de calor, as quais são apenas aquecidas, o que lhes permite um significativo aumento de sua energia cinética. E assim no momento do impacto contra o substrato as partículas transferem elevada energia (cinética + impacto + elevado calor) conforme (PAREDES, 2009).

Devido às altas velocidades de impacto neste processo, os revestimentos possuem porosidade baixa (tipicamente $< 1\%$) e elevada força de adesão em relação aos processos convencionais de Aspersão Térmica (AWS, 1985). Contudo controlando-se os parâmetros, como a distância, revestimentos porosos também podem ser produzidos.

O desenvolvimento da tecnologia de Aspersão Térmica baseia-se na necessidade de se aumentar a vida útil de sistemas e peças, em face ao elevado custo de componentes de reposição aliado às vantagens de se recuperar peças as quais se elimina a substituição. Estudos demonstram que os revestimentos depositados por Aspersão Térmica apresentam grande barreira aos mecanismos de difusão, devido às subinterfaces formadas no revestimento devido suas características em forma de panquecas, além da presença de óxidos e salpicos, tendo grande eficiência quanto exposto a elevadas temperaturas. (HE *et al.*, 2008)

O processo HVOF geralmente produz BC com menor porosidade e menor quantidade de óxidos. RICHER *et al.* (2010) observaram que além do processo HVOF resultar em BC com menores quantidades de óxidos e poros que os revestimentos depositados por APS, a TGO formada em testes de oxidação de revestimentos APS tende a formar quantias significativas de NiO, o que é prejudicial a aderência do *Top Coat*. Fato similar foi observado por CHEN *et al.* (2008) que verificaram que a TGO formada nos revestimentos depositados por APS, apresentam uma grande quantidade de óxidos mistos e uma camada de alumina instável, mostrando uma menor durabilidade que os revestimentos depositados por HVOF.

3. CAPÍTULO III - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que resume os materiais e procedimentos utilizados. No decorrer deste capítulo cada um desses procedimentos será explicado.

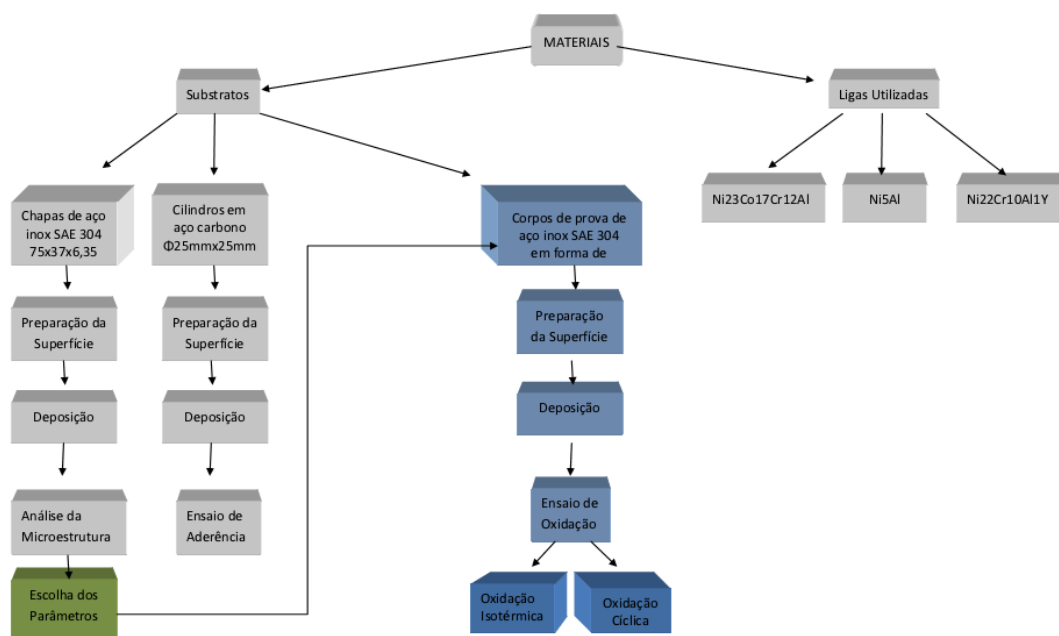


Figura 3.1- Fluxograma com a Metodologia utilizada.

3.1. SUBSTRATO

Os substratos utilizados foram confeccionados em chapas de aço inoxidável austenítico SAE 304 de dimensões 75x37x6,35 mm e com composição química apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Composição química do substrato. (WAYMAN e BRINGAS, 1995).

Classificação AISI 304	Composição (% em peso)						
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
	0,08	2,00	1,00	0,04	0,03	20,00	10,50

3.2. REVESTIMENTO *BOND COAT*

Neste trabalho foram escolhidas três ligas diferentes, duas de aplicação por HVOF e uma por *Plasma Spray*, realizadas na empresa *Revesteel* em Pinhais (Figura 3.2). A Tabela 3.2 apresenta as três ligas comerciais e suas respectivas composições e processos de obtenção e de aplicação.

Tabela 3.2- Ligas utilizadas como camada de ligação. (Sulzer Metco Technical Bulletin #10-130; Sulzer Metco Technical Bulletin #10-438).

Liga	Composição	Fabricação	Método de Aplicação
Amdry 365-2	Ni 23Co 17Cr 12Al	Atomizado	APS
Diamalloy 4008NS	Ni 5Al	Atomizado	HVOF
Praxair NI-343	Ni 22Cr 10Al 1Y	Atomizado	HVOF

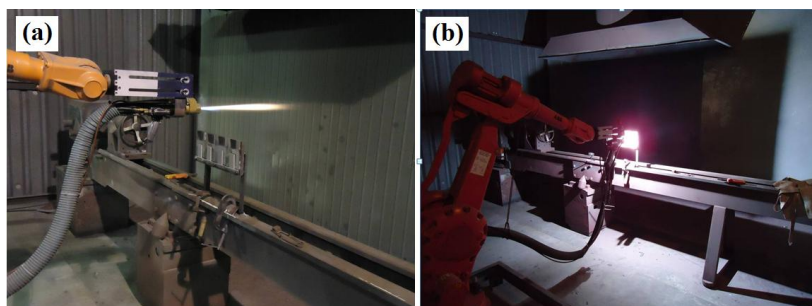


Figura 3.2- Deposição automatizada dos revestimentos *Bond Coat* realizadas na *Revesteel* por (a) HVOF e (b) *Plasma Spray*.

Para as análises microestruturais de fases e espessura das camadas revestidas, as amostras foram cortadas e submetidas ao processo padrão de preparo de amostras (corte, embutimento, lixamento e polimento) e caracterização dos revestimentos. A retirada das amostras para a preparação metalográfica foi realizada em uma policorte automática marca Buehler modelo IsoMet 4000. As superfícies foram preparadas através de lixamento com as seguintes faixas granulométricas de 320, 400, 600 e 1200 *mesh* seguido de polimento em pano com diamante em suspensão 3 μm , 0,25 μm , 0,1 μm e sílica coloidal 0,04 μm , todos os processos realizados em um equipamento automatizado marca Buehler modelo Vector 60. A análise de fases e espessura foram realizadas em um microscópio marca Olympus modelo BX60, com aquisição de imagens através de uma câmera digital marca Mediacybernetics modelo EvolutionLC. As imagens foram depois convertidas para o formato tons de cinza de 8-bits, sendo então calibradas e ajustadas com o software de análise de imagens AnalySIS 5.1 no laboratório de Materiais na UFPR..

3.3. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS PARA A DEPOSIÇÃO

Para garantir uma melhor aderência do revestimento ao substrato, os substratos passaram pelo processo recomendado para obtenção da limpeza e rugosidade superficial. Os parâmetros empregados no processo de jateamento abrasivo estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Parâmetros Utilizados Durante Jateamento Abrasivo de Alta Pressão.

Parâmetro	Valores utilizados
Abrasivo	Óxido de Alumínio branco #36 <i>mesh</i>
Gás de transporte do abrasivo	Ar comprimido
Pressão de jateamento	~80 psi
Distância de jateamento	~ 150 mm
Ângulo de Jateamento	90°

Para o procedimento de jateamento abrasivo foi utilizado uma cabine de jateamento marca CMV modelo 659075, apresentada na Figura 3.3. Após o jateamento as amostras foram limpas com jato de ar comprimido, e em seguida, submetidas a limpeza por banho de ultrassom com acetona por 10 minutos, para remoção de detritos do revestimento e abrasivo e colocadas em uma estufa a 150°C por um período de 24h. Esse procedimento garantiu, em todos os substratos, uma superfície com grau de limpeza Sa3. O grau de limpeza Sa3 foi observado por comparação com os padrões de qualidade superficial publicados pela norma NACE RMN – 01/70 (59).

Para as amostras utilizadas no ensaio de aderência foram utilizadas duas granulometrias distintas de óxido de Alumínio, 36 e 60 *mesh*, também com ângulo de incidência de 90° e 150 mm de distância, como indica a norma Petrobras 2568. Para a medição da rugosidade superficial, foi utilizado um rugosímetro Mitutoyo, modelo SJ-201. Todo o procedimento de jateamento abrasivo, limpeza e medição de rugosidade foi realizado no Laboratório de Aspersão Térmica e Soldagem Especiais (LABATS) da Universidade Federal do Paraná.



Figura 3.3- Cabine de jateamento empregada para preparação dos substratos

3.4. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BUTTON, 2005).

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005).

Um caso particular é o planejamento fatorial com k fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial 2^k . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos (BUTTON, 2005).

Para a análise dos dados obtidos no fatorial 2^k , utilizou-se a seguinte metodologia descrita nas Tabelas 3.4 e 3.5:

Tabela 3.4- Distribuição dos corpos de prova em planejamento fatorial 2^2 .

Amostras	Parâmetro A	Parâmetro B
Amostra 1	Nível baixo (-)	Nível baixo (-)
Amostra 2	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Amostra 3	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
Amostra 4	Nível alto (+)	Nível alto (+)

Para a determinação do efeito do parâmetro A em fatorial 2^2 :

$$\text{Parâmetro A: } \frac{-a1 - a2 + a3 + a4}{2} \quad (3.1)$$

Para a determinação do efeito do parâmetro B em fatorial 2^2 :

$$\text{Parâmetro B: } \frac{-a1 + a2 - a3 + a4}{2} \quad (3.2)$$

Para a determinação do efeito da interação na variação dos parâmetros A e B.

$$\text{Parâmetro A} \times \text{Parâmetro B} : \frac{+a1 - a2 - a3 + a4}{2} \quad (3.3)$$

A Figura 3.4 apresenta um planejamento fatorial 2^2 , no qual nota-se que este pode ser representado geometricamente por um quadrado, com $2^2 = 4$ combinações formando os vértices do quadrado. Os níveis alto e baixo dos fatores são denotados pelos sinais algébricos “+” e “-”, respectivamente.

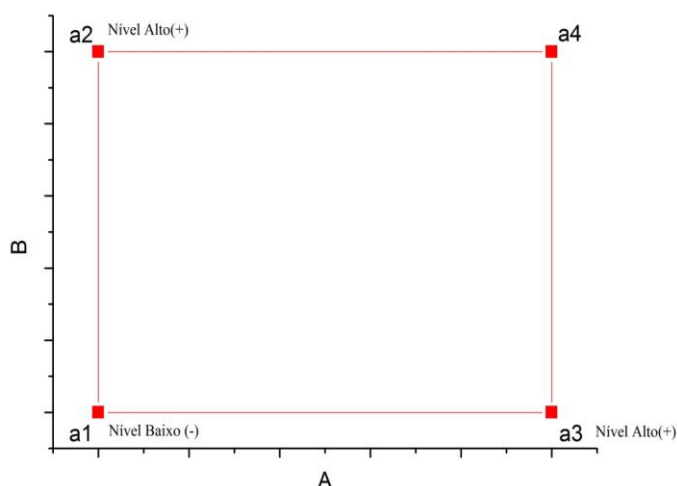


Figura 3.4- Ilustração geométrica de um planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 3.5- Distribuição dos corpos de prova em planejamento fatorial 2^3 .

	Parâmetro A	Parâmetro B	Parâmetro C
Amostra 1	Nível baixo (-)	Nível baixo (-)	Nível baixo (-)
Amostra 2	Nível alto (+)	Nível baixo (-)	Nível baixo (-)
Amostra 3	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
Amostra 4	Nível alto (+)	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
Amostra 5	Nível baixo (-)	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Amostra 6	Nível alto (+)	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Amostra 7	Nível baixo (-)	Nível alto (+)	Nível alto (+)
Amostra 8	Nível alto (+)	Nível alto (+)	Nível alto (+)

Para a determinação do efeito do parâmetro A em fatorial 2^3 :

$$\text{Parâmetro A} : \frac{-a1 + a2 - a3 + a4 - a5 + a6 - a7 + a8}{4} \quad (3.4)$$

Para a determinação do efeito do parâmetro B em fatorial 2^3 :

$$\text{Parâmetro B} : \frac{-a1 - a2 + a3 + a4 - a5 - a6 + a7 + a8}{4} \quad (3.5)$$

Para a determinação do efeito do parâmetro C em fatorial 2^3 :

$$\text{Parâmetro C} : \frac{-a1 - a2 - a3 - a4 + a5 + a6 + a7 + a8}{4} \quad (3.6)$$

Para a determinação do efeito da interação na variação dos parâmetros A e B, A e C, e B e C em fatorial 2^3 :

$$\text{ParâmetroAxParâmetroB} : \frac{+a1 - a2 - a3 + a4 + a5 - a6 - a7 + a8}{4} \quad (3.7)$$

$$\text{ParâmetroAxParâmetroC} : \frac{+a1 - a2 + a3 - a4 - a5 + a6 - a7 + a8}{4} \quad (3.8)$$

$$\text{ParâmetroBxParâmetroC} : \frac{+a1 + a2 - a3 - a4 - a5 - a6 + a7 + a8}{4} \quad (3.9)$$

Quanto maior os efeitos, mais significativo é o parâmetro. O conceito do fatorial 2^2 pode ser aplicado para $k = 3$ fatores, cada um com dois níveis, formando um planejamento fatorial 2^3 , com 8 combinações as quais podem ser geometricamente representadas nos vértices de um cubo. O planejamento fatorial 2^3 permite que três efeitos principais (A, B e C) sejam estimados, juntamente com as interações de segunda ordem (AB, AC e BC) e de terceira ordem (ABC), conforme ilustrado na Figura 3.5 (MONTGOMERY, 2004).

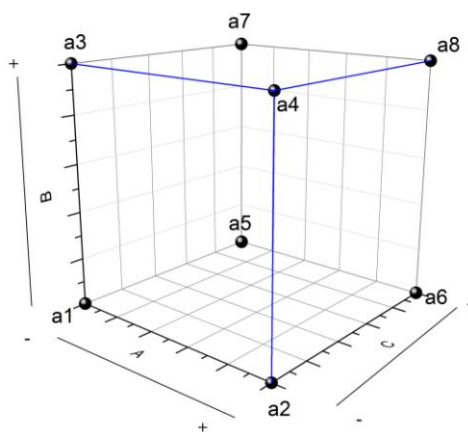


Figura 3.5- Ilustração geométrica de um planejamento fatorial 2^3 .

Mas existem limitações atribuídas à técnica de fatorial 2^k (MONTGOMERY 2004): com esse tipo de técnica de planejamento de experimento não é possível obter informações dos fatores em níveis intermediários; não é suficiente avaliar os efeitos significativos apenas sob o ponto de vista estatístico, mas torna-se necessário avaliá-los também em termos práticos; torna-se inviável utilizar a técnica quando existe um número grande de fatores; ao utilizar essa técnica existe o risco de construir e planejar experimentos superdimensionados, uma vez que, são considerados vários fatores para realizar os testes.

3.4.1. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA PRIMEIRA ETAPA DE DEPOSIÇÃO

A definição dos parâmetros de deposição foi baseada em pesquisas na literatura e nos boletins técnicos dos fabricantes dos pós (Sulzer Metco Technical Bulletin #10-130; Sulzer Metco Technical Bulletin #10-438). Após estas pesquisas foram realizados testes preliminares procurando-se realizar a escolha dos parâmetros.

Para os pós, depositados pelo processo HVOF, foram analisados a variação dos parâmetros Distância de Aspersão (mm) e a Taxa de Alimentação de pó (g/min). A distância de Aspersão, medida entre o bocal da pistola e a superfície da peça a ser revestida, tem influência direta na aderência do revestimento depositado. Esta distância afeta a temperatura e a velocidade da partícula no momento em que esta se choca com a peça, além de exercer influência na quantidade de óxidos em revestimentos metálicos, uma vez que, em distâncias maiores, o tempo de exposição da partícula ao ar atmosférico também é maior, fazendo com que haja um aumento da oxidação até sua chegada ao substrato. As distâncias muito reduzidas também devem ser evitadas para impedir o superaquecimento do substrato e o choque, fragmentação e repulsão das partículas durante a Aspersão.

A Taxa de Alimentação de pó, aliada à potência do equipamento, influencia diretamente na Taxa de Deposição por passe e na eficiência da deposição tanto para o processo HVOF quanto para o *Plasma Spray*. Se for utilizada uma Taxa de Deposição muito alta para determinada potência, parte do pó não será fundida, gerando perdas e tornando o processo pouco eficiente.

No caso do processo APS, o principal parâmetro a ser ajustado é a potência do equipamento, i.e. nas regulagens de corrente (A) e tensão (V) do equipamento. Como a regulagem da tensão é feita indiretamente, através dos fluxos dos gases primário e secundário do plasma, optou-se por variar os valores de corrente elétrica, que tem regulagem direta no equipamento. O valor da corrente elétrica altera diretamente a temperatura do plasma, influenciando o estado no qual o pó atinge a peça.

Os parâmetros de deposição do *Bond Coat* testados durante o processo são apresentados na Tabela 3.6 (PRAXAIR NI-343), Tabela 3.7 (Sulzer Metco Diamalloy 4008NS) e Tabela 3.8 (Sulzer Metco A365-2) sendo destacados em negrito nas suas respectivas tabelas. Além dos parâmetros escolhidos a partir dos testes anteriores, avaliou-se um quinto parâmetro contendo o ponto central, i.e., o valor médio entre os parâmetros analisados.

Tabela 3.6- Descrição dos parâmetros de deposição do *Bond Coat* NI343 pelo processo HVOF.

Item	Parâmetros								
	1	2	3	4	5	6	7	8	(PC)
Tipo de Pistola	DJ 2700								
Pressão de Oxigênio - bar (psi)	10,3 (150)								
Fluxo de Oxigênio - NLPM	189								
Pressão de Propileno - bar (psi)	6,9 (100)								
Fluxo de Propileno NLPM	89								
Pressão de ar - bar (psi)	7,2 (105)								
Vazão de ar - NLPM	384								
Pressão Gás de Arraste N2 - bar	110	110	110	110	150	150	150	150	130
Distância de Spray (mm)	150	250	150	250	150	250	150	250	200
Taxa de Deposição (g/min)	20	20	40	40	20	20	40	40	20
Velocidade da Pistola - mm/s	300								
Distância entre passes (mm)	2,5								

Tabela 3.7-Parâmetros de deposição do *Bond Coat* Diamalloy 4008NS pelo processo HVOF.

Item	Parâmetros				
	1	2	3	4	(PC)
Tipo de Pistola	DJ 2700				
Pressão de Oxigênio - bar (psi)	10,3 (150)				
Fluxo de Oxigênio - NLPM (FMR)	464 (24)				
Pressão de Propileno - bar (psi)	6,9 (100)				
Fluxo de Propileno - NLPM (FMR)	77 (40)				
Pressão de ar - bar (psi)	7,2 (105)				
Vazão de ar - NLPM (FMR)	464 (58)				
Alimentador de Pó	9MP-DJ series				
Pressão Gás de Arraste N2 - bar (psi)	10,3 (150)				
Distância de Spray (mm)	150	250	150	250	200
Taxa de Deposição (g/min)	20	20	40	40	30
Velocidade da Pistola - mm/s	300				
Distância entre passes (mm)	2,5				

Tabela 3.8-Parâmetros de deposição do *Bond Coat* A365-2 pelo processo *Plasma Spray*.

Item	Par. 1	Par. 2	Par. 3	Par. 4	Par. 5 (PC)
Gás de Plasma	Ar/H2				
Tipo de Pistola	9MB				
Bico	GH/732 ^a				
Porta de Pó (Powder Port)	#2				
Pressão de Gás Primário (psi)	100				
Pressão de Gás Secundário (psi)	50				
Fluxo Primário - l/min (FMR)	42				
Fluxo Secundário - l/min (FMR)	9,4				
Potência - kW	35	45	35	45	40
Corrente (A)	438	563	438	563	500
Tensão (V)	80	80	80	80	80
Distância de Spray (mm)	130	130	130	130	130
Taxa de Deposição (g/min)	50	50	70	70	60
Velocidade da Pistola - mm/s	300				
Distância entre passes (mm)	2,5				

Foram confeccionados 19 corpos de prova em chapas de aço inoxidável 304L, nos quais foram depositadas as ligas NI343, 4008NS e A365-2, de acordo com os 19 parâmetros apresentados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8.

Tabela 3.9-Descrição dos corpos de prova utilizados no ensaio.

Amostra	Dimensões	<i>Bond Coat</i>	Parâmetro BC
1	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	1
2	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	2
3	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	3
4	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	4
5	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	5
6	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	6
7	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	7
8	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	8
9	75 x 37 x 6 mm	Ni-343	9(PC)*
10	75 x 37 x 6 mm	4008 NS	1
11	75 x 37 x 6 mm	4008 NS	2
12	75 x 37 x 6 mm	4008 NS	3
13	75 x 37 x 6 mm	4008 NS	4
14	75 x 37 x 6 mm	4008 NS	5(PC)
15	75 x 37 x 6 mm	A365-2	1
16	75 x 37 x 6 mm	A365-2	2
17	75 x 37 x 6 mm	A365-2	3
18	75 x 37 x 6 mm	A365-2	4
19	75 x 37 x 6 mm	A365-2	5(PC)

As características, dimensões, material do *Bond Coat* e os parâmetros utilizados em cada deposição estão descritos na Tabela 3.9. Após a aplicação do *Bond Coat* optou-se pela deposição de um revestimento cerâmico de $\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$ como *Top Coat* para a formação completa do sistema TBC, contudo apenas o *Bond Coat* foi analisado.

3.5. PARÂMETROS AVALIADOS NOS ENSAIOS DE ADERÊNCIA

Nos ensaios de aderência foram avaliadas as diferentes composições das ligas e a influência da preparação superficial do substrato e do *Bond Coat* (para a aderência da camada cerâmica) na resistência à tração dos revestimentos. Como parâmetros de deposição foram utilizados os pontos centrais (PC) apresentados anteriormente.

Nas amostras R1 a R12 foi realizado um jateamento abrasivo sobre o *Bond Coat* precedendo a deposição do revestimento cerâmico, com o propósito de se ter uma maior rugosidade para um melhor ancoramento mecânico do *Top Coat* no *Bond Coat*. Visando obter a repetibilidade dos resultados, foram confeccionadas três amostras para cada condição. A Tabela 3.10 contém as características das amostras utilizadas no ensaio de aderência. Os parâmetros de deposição utilizados nos ensaios de aderência foram os do ponto central (PC).

Tabela 3.10-Características das amostras para ensaio de aderência.

Parâmetro	Jateamento Substrato	Bond Coat	Jateamento Bond Coat	Top Coat	Quantidade
1	60	Ni-343	60	$\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$	R1, R2,R3
2	36	Ni-343	36	$\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$	R4, R5,R6
3	60	A365-2	60	$\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$	R7, R8,R9
4	36	A365-2	36	$\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$	R10, R11,R12
5	36	4008NS	Não houve	$\text{ZrO}_2\text{8Y}_2\text{O}_3$	R13, R14,R15

Após o jateamento do substrato, as amostras passaram por limpeza por ultrassom em banho de acetona por 10 minutos, objetivando a eliminação de partículas de abrasivos encrustadas na superfície do metal. As amostras que foram jateadas sobre o *Bond Coat* foram limpas apenas utilizando um jato de ar comprimido.

Foram depositadas três amostras de cada um dos cinco parâmetros sobre corpos de prova cilíndricos de aço carbono 1020 (dimensões de Ø25 mm e 25 mm de altura), totalizando 15 amostras nomeadas de R1 a R15 (Tabela 3.10). A face de cada uma dessas amostras foi colada a um corpo de prova de iguais dimensões (Figura 3.6) os quais foram apenas jateados com óxido de Alumínio branco, granulometria 36 *mesh*, seguindo as normas ASTM C-633 e Petrobrás N-2568 (Lima And GUILLEMANY, 2007). O ensaio de aderência por tração foi realizado em um equipamento da marca Instron, modelo 4467. Para a união dos corpos de prova foi utilizado o adesivo epóxi Araldite Professional, com um tempo de cura de 12 horas.

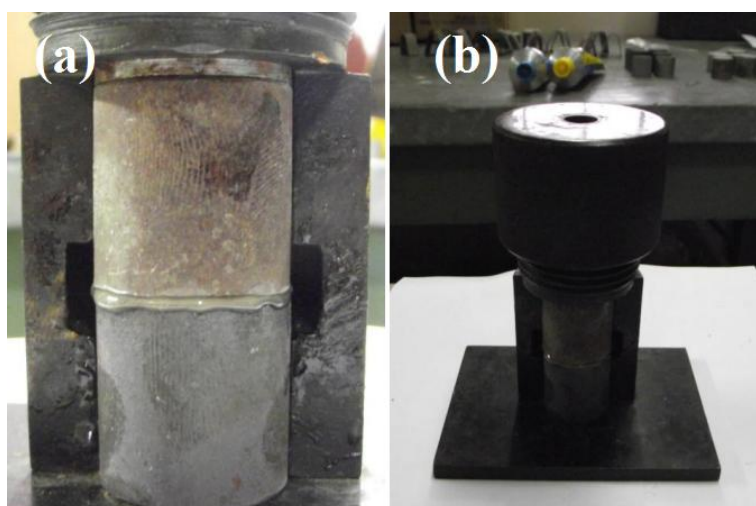


Figura 3.6- (a) Amostras montadas para ensaio de adesão. (b) amostras montadas para ensaio de adesão

3.6. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NA SEGUNDA ETAPA DE DEPOSIÇÃO

3.6.1. PARÂMETROS ADOTADOS NA SEGUNDA ETAPA

A Tabela 3.11 e a Tabela 3.12 apresentam os parâmetros escolhidos após a análise estatística dos revestimentos depositados na primeira etapa. Esses parâmetros foram os que resultaram em uma combinação de baixa porosidade e teor de óxidos e uma boa aderência do revestimento ao substrato durante as primeiras deposições. Por esse motivo os parâmetros que resultaram nesses revestimentos foram chamados parâmetros otimizados. Todas as deposições realizadas durante a segunda etapa utilizaram esses

parâmetros a fim de que fossem obtidos *Bond Coat* que apresentassem tanto baixa porosidade quanto baixos teores de óxidos.

Tabela 3.11- Parâmetros de deposição otimizados dos *Bond Coat* depositados por HVOF.

Liga	NI-343	4008 NS
Parâmetro Escolhidos	Parâmetro 7	Parâmetro 3
Tipo de Pistola	DJ 2700	DJ 2700
Pressão de Oxigênio - bar (psi)	10,3 (150)	10,3 (150)
Fluxo de Oxigênio - NLPM	189	464
Pressão de Propileno - bar (psi)	6,9 (100)	6,9 (100)
Fluxo de Propileno - NLPM	89	77
Pressão de ar - bar (psi)	7,2 (105)	7,2 (105)
Vazão de ar - NLPM	384	464
Pressão Gás de Arraste N2 - bar(psi)	10,3(150)	10,3 (150)
Alimentador de Pó	9MP-DJ series	9MP-DJ series
Distância de Spray (mm)	150	150
Taxa de Deposição (g/min)	40	40
Velocidade da Pistola - mm/s	300	300
Distância entre passes (mm)	2,5	2,5

Tabela 3.12- Parâmetros de deposição otimizados dos *Bond Coat* depositados por *Plasma Spray*.

Liga	A365-2
Parâmetros Escolhidos	Parâmetro 2
Gás de Plasma	Ar/H2
Tipo de Pistola	9MB
Bico	GH/732A
Porta de Pó (Powder Port)	#2
Pressão de Gás Primário (psi)	100
Pressão de Gás Secundário (psi)	50
Fluxo Primário - l/min (FMR)	42
Fluxo Secundário - l/min (FMR)	9,4
Potência - kW	35
Corrente (A)	438
Tensão (V)	80
Distância de Spray (mm)	130
Taxa de Deposição (g/min)	70
Velocidade da Pistola - mm/s	300
Distância entre passes (mm)	2,5

3.7. ENSAIOS A ELEVADAS TEMPERATURAS.

A resistência à oxidação é determinada pela exposição da amostra em forno ao ar em temperatura constante (Teste de Oxidação Isotérmica) ou temperatura cíclica por um certo período (Teste de Ciclagem Térmica). Durante a primeira etapa de deposição os substratos foram ensaiados em Ciclagem Térmica. Após a segunda etapa de deposição, com os parâmetros otimizados já conhecidos, os corpos de prova foram submetidos a Testes de Oxidação Isotérmica e posteriormente caracterizados.

3.7.1. TESTE DE CICLAGEM TÉRMICA

Testes de Ciclagem Térmica aumentam a velocidade de oxidação (TAMARIN, 2002). Esses testes visam criar uma atmosfera oxidante mais agressiva, isto é onde os efeitos de oxidação aparecem de forma mais rápida, visando diminuir os tempos de testes. Contudo em uma turbina além dos efeitos de oxidação, existem outros efeitos como desgaste e corrosão em altas temperaturas, os quais são desconsiderados neste teste (RICO *et al.*, 2009).

Para a realização dos testes de Ciclagem Térmica foi utilizado um forno tubular Maitec, modelo FT-1200, com sistema de deslocamento acoplado para a entrada e saída das amostras no forno, conforme visto na Figura 3.7. Este forno possui um sistema de aquisição de dados do acionamento/controle o qual permite o monitoramento do processo através de um computador conectado ao sistema. Neste forno existem dois termostatos, um responsável por medir a temperatura do ambiente dentro do forno e outro que deve ser posicionado na superfície da amostra a ser analisada.

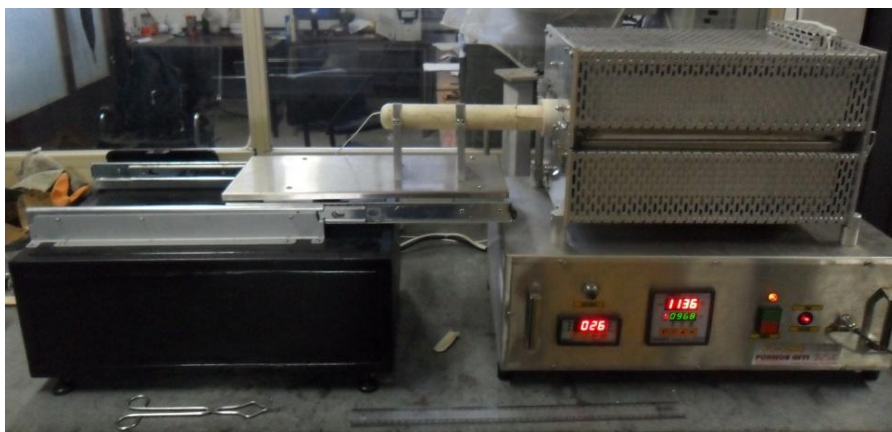


Figura 3.7- Vista geral do forno tubular e o sistema de deslocamento acoplado.

Neste trabalho o procedimento adotado para os testes de Ciclagem Térmica consistiu em um tempo de aquecimento e exposição à temperatura de 1100°C de 30 minutos ao todo, sendo 15 minutos de aquecimento e mais 15 minutos nos quais os corpos de prova são mantidos a temperatura de 1100°C, e resfriamento forçado em temperatura ambiente com circulação de ar comprimido por 5 minutos até a temperatura de 100°C.

Após a análise estatística foram escolhidas para os testes de oxidação as amostras 7, 12 e 17, as quais apresentaram *Bond Coat* com baixos níveis de óxidos e porosidade e as amostras 9, 14 e 19 referentes aos pontos centrais (valores médios de cada parâmetro analisado). Essas amostras foram cortadas nas dimensões de 1cmx1cm e colocadas em cadinhos de cerâmica para separá-las conforme visto na Figura 3.8. O teste foi realizado em duas etapas devido ao fato de caber apenas quatro amostras no tubo do forno. Primeiramente foram testadas as amostras 12, 14, 17 e 19 e depois as amostras 7 e 9. O objetivo desse teste é testar as amostras até a falha do revestimento, ou seja, o descolamento ou ruptura do revestimento.

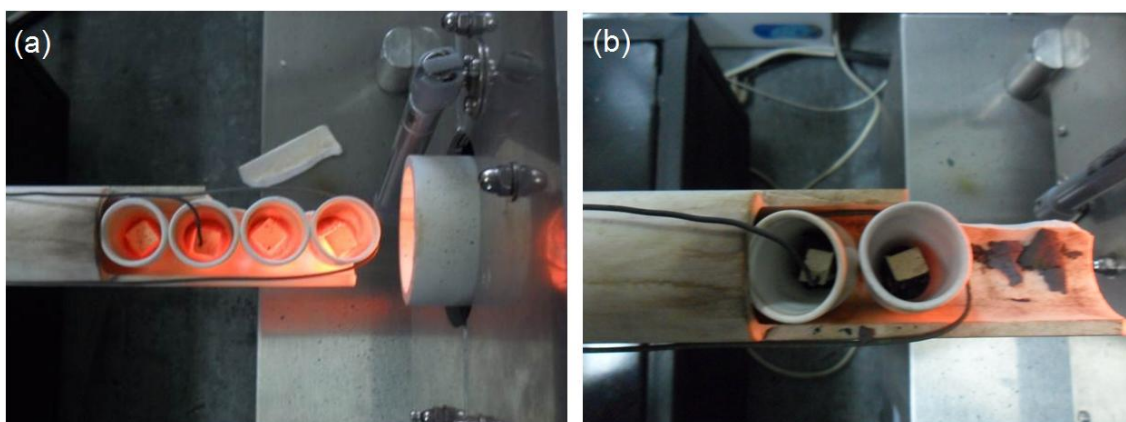


Figura 3.8-(a) Amostras 12,14, 17 e 19 saindo do forno. (b) Amostras 7 e 9 entrando no forno.

3.7.2. TESTE DE EXPOSIÇÃO ISOTÉRMICA

Com o objetivo de proteger o substrato da atmosfera oxidante e minimizar os efeitos da oxidação precoce do substrato na falha do revestimento, foram desenvolvidos corpos de prova que pudessem oferecer a máxima área possível para deposição. A Figura 3.9 apresenta o desenho esquemático dos corpos de prova utilizados nesta etapa de deposição. Colorido em cinza foi destacada a área analisada, esta é a região na qual toda

a caracterização foi realizada. Esses corpos de prova foram fabricados em aço inoxidável 304L por meio de um torno CNC, para garantir as mesmas dimensões em cada corpo de prova. Os furos de centro, em destaque no desenho, foram feitos para a fixação da amostra. Para garantir uma deposição homogênea em toda a área da amostra, as peças foram fixadas em um torno com o auxílio de uma ponta (presa à morsa do torno) e uma contraponta. Tanto a ponta e a contraponta foram encaixadas nos furos de centro do corpo de prova, permitindo assim que a peça fosse rotacionada durante a metalização. Assim, apenas as regiões em contato com a ponta e a contraponta não seriam revestidas, minimizando a área do substrato exposta à atmosfera.

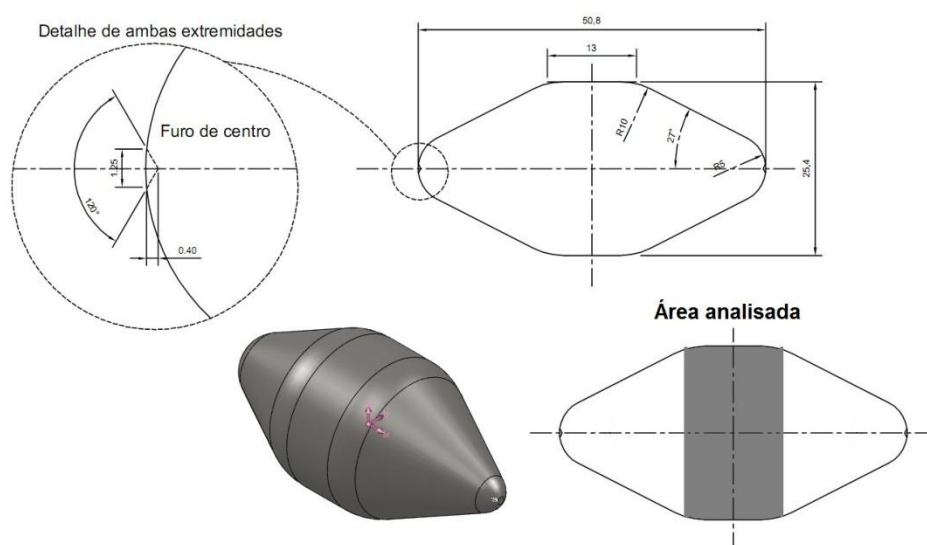


Figura 3.9-Desenho esquemático dos Corpos de prova utilizados na segunda etapa de deposição.

Com o fim de verificar os efeitos da Oxidação Isotérmica nos corpos de prova após a deposição de revestimentos, realizou-se um ensaio de Oxidação Isotérmica. Os parâmetros utilizados no teste, *Bond Coat*, Tempo de exposição e Temperatura, estão expostos na Tabela 3.13.

Para a análise microestrutural do revestimento antes do teste de exposição térmica, foram utilizados corpos de provas cilíndricos de aço carbono, igual aos do ensaio de aderência, os quais foram fixados ao torno e postos em rotação, sendo revestidos com os mesmos revestimentos e parâmetros utilizados. Esses corpos de provas foram utilizados como parâmetros para a obtenção da espessura desejada.

Tabela 3.13- Parâmetros do Ensaio de Oxidação Isotérmica.

Planejamento dos ensaios de oxidação			
Ligas	Amostras	Tempo (h)	Temperatura (°C)
Ni-343	A1	4	950
	A2	16	950
	A3	4	1150
	A4	4	1150
	A5	16	1150
4008 NS	B1	4	1150
	B2	16	1150
A356-2	C1	4	1150
	C2	16	1150

As amostras nas quais a liga Ni-343 foi depositada foram testadas em duas temperaturas diferentes, 950°C e 1150°C para verificar a influência da temperatura na oxidação dessas ligas.

Ao término de cada ensaio, as amostras foram resfriadas ao ar, pesadas em uma balança analítica de precisão 0,0001g da Mettler Toledo, modelo AL204 e as massas das amostras foram analisadas. Em seguida as amostras foram cortadas em uma policorte manual Arotec -COR 60 -1,5 CV -220V e embutidas em resina acrílica. As amostras foram então preparadas para a caracterização por microscopia óptica. Tal preparação consistiu no lixamento da superfície a ser analisada por lixas rotativas de granulometria 220,400,600 e 1200 *mesh*, seguido de polimento com pasta de diamante em suspensão 1 µm e 0,3 µm sobre pano de polimento rotativo.

Depois da análise por microscopia óptica, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo XL30 fabricado pela Philips. A análise da composição química, semi-quantitativa, foi realizada por micro-análise de energia dispersiva (EDS) utilizando detector de energia dispersiva de raios X marca EDAX, acoplados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), ambos os equipamentos instalados nos laboratórios de materiais do LACTEC. Os pontos analisados foram a superfície, o revestimento e o Bond Coat.

4. CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos de acordo com os procedimentos realizados. O procedimento se dividiu em duas etapas: a primeira etapa consistiu na deposição das ligas NI-343 e 4008NS pelo processo HVOF e da liga A365-2 por APS como *Bond Coat*, com 19 parâmetros diferentes no total (apresentados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8). Sobre o revestimento foram depositados diferentes *Top Coat*, conforme apresentado na Tabela 3.9, para a formação do revestimento TBC completo, contudo, como nesse trabalho se pretende estudar apenas o *Bond Coat*, o *Top Coat* não foi caracterizado.

Os diferentes tipos de *Bond Coat* foram caracterizados por Microscopia Óptica e MEV e submetidos a ensaio de aderência por tração. Os *Bond Coat* que apresentaram os menores níveis de óxidos e porosidade foram então submetidos a um ensaio de Ciclagem Térmica à temperatura de 1100°C. Na segunda etapa foram utilizados os parâmetros que apresentaram os menores valores de rugosidade e porosidade para deposição das três ligas utilizadas como *Bond Coat* e não foi depositado nenhum *Top Coat* sobre a camada de ligação. Estes corpos de prova foram submetidos a um ensaio de Oxidação Isotérmica e posteriormente caracterizadas via Microscopia Óptica e MEV.

4.1. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DA PRIMEIRA ETAPA DE DEPOSIÇÃO

4.1.1. REVESTIMENTOS *BOND COAT* NI-343

Seguindo o planejamento apresentado na Tabela 3.9, o pó contendo a liga Praxair NI343 foi depositado pelo processo HVOF em nove amostras, nomeadas de 1 a 9, as quais contém variação na pressão do gás de arraste, distância de deposição e taxa de alimentação de pós como os parâmetros avaliados.

As Figuras 4.1 a 4.9 apresentam as camadas formadas pela deposição da liga Praxair NI343 analisadas por Microscopia Óptica (MO). Foram medidas as espessuras das camadas revestidas as quais variaram entre 100 a 200 μm , com exceção das amostras 4 e 9, que apresentaram espessuras médias de 91,86 e 259,21 μm respectivamente, conforme apresentada na Tabela 3.14.

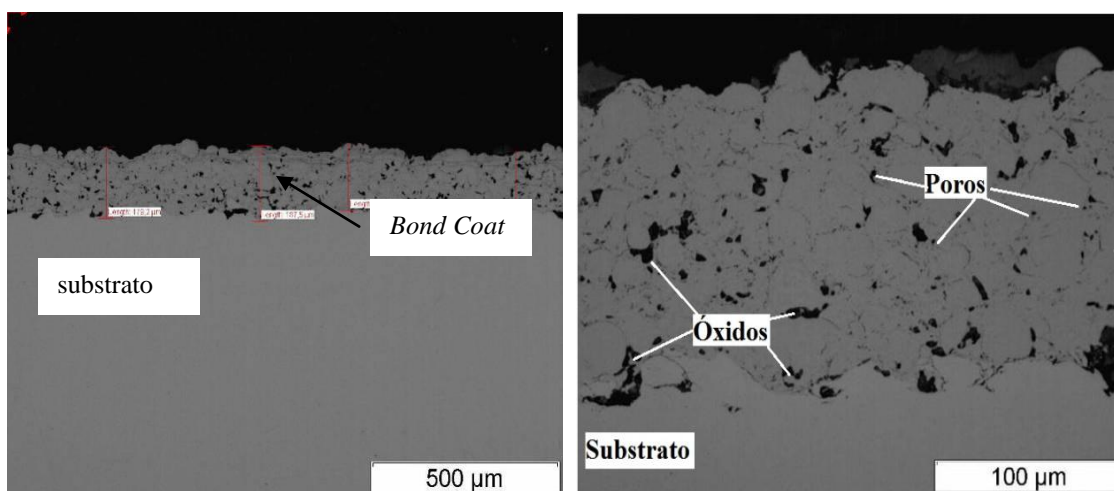


Figura 4.1-Amostra 1, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 1.

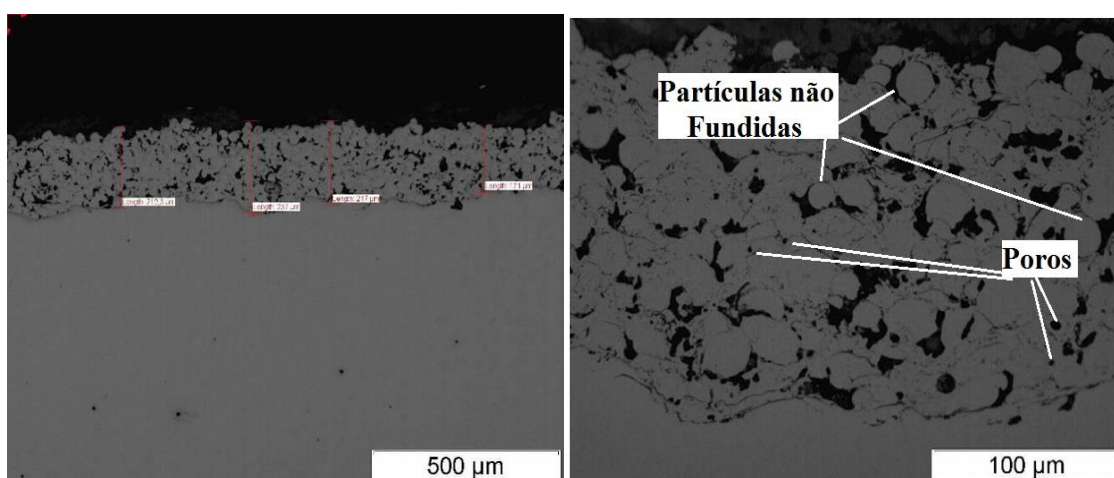


Figura 4.2-Amostra 2, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 2.

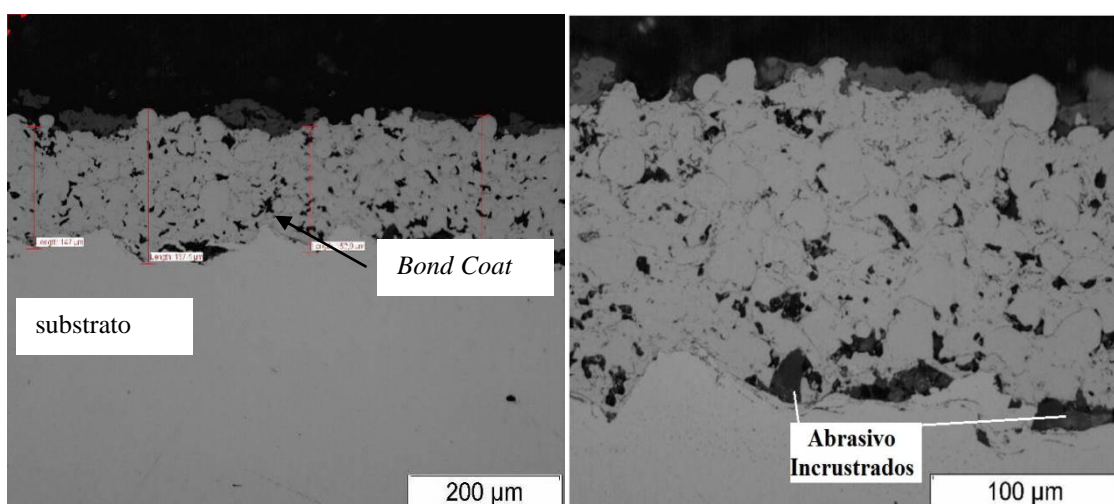


Figura 4.3-Amostra 3, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 3.

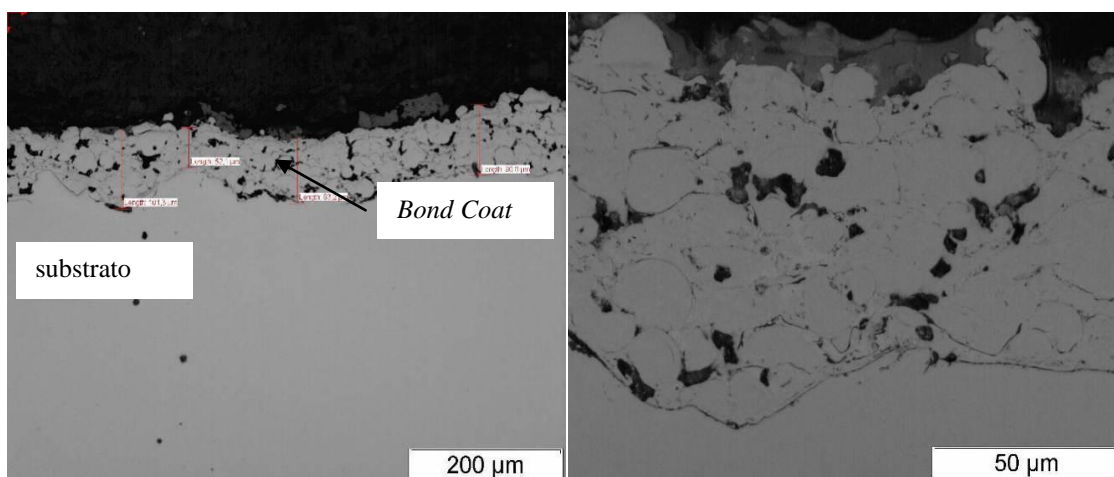


Figura 4.4-Amostra 4, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 4.

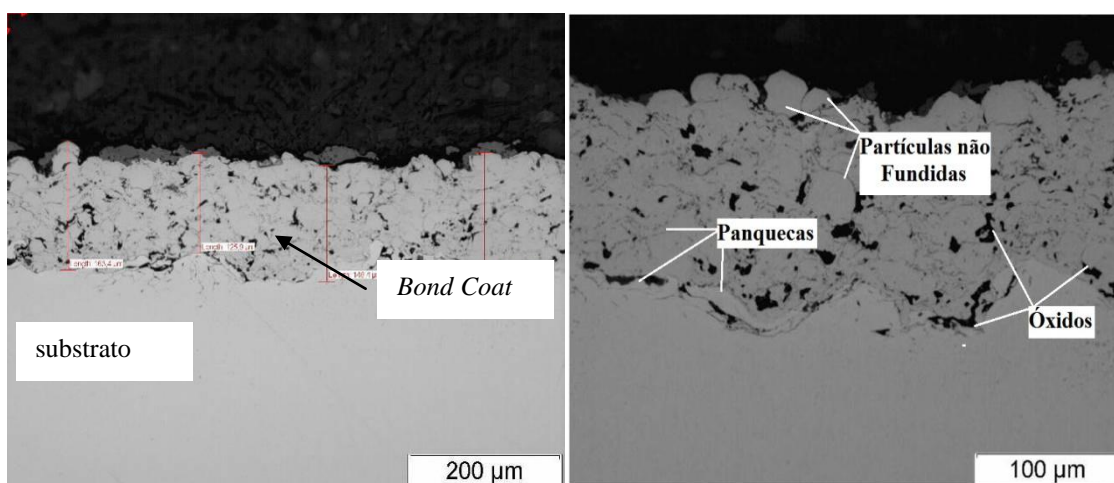


Figura 4.5-Amostra 5, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 5.

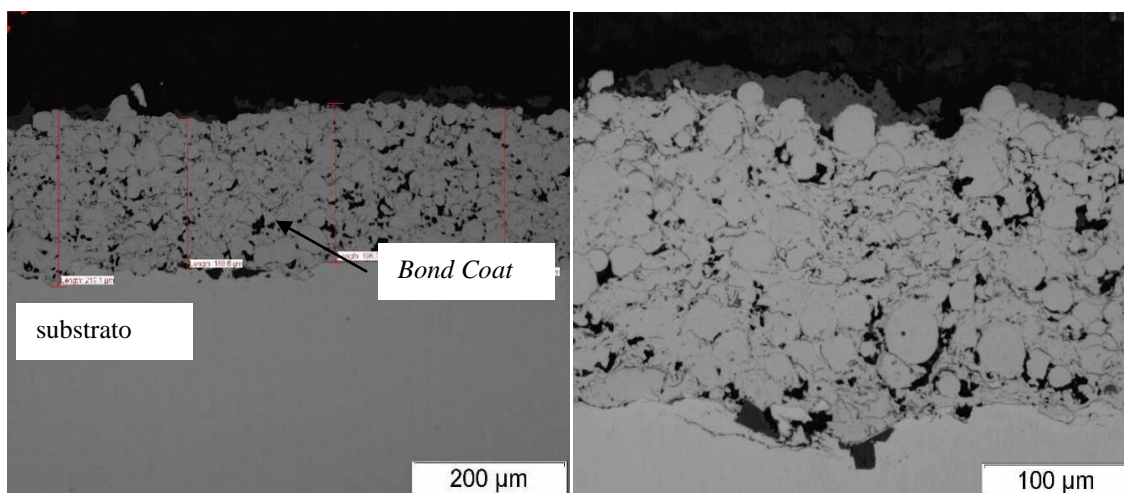


Figura 4.6-Amostra 6, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 6.

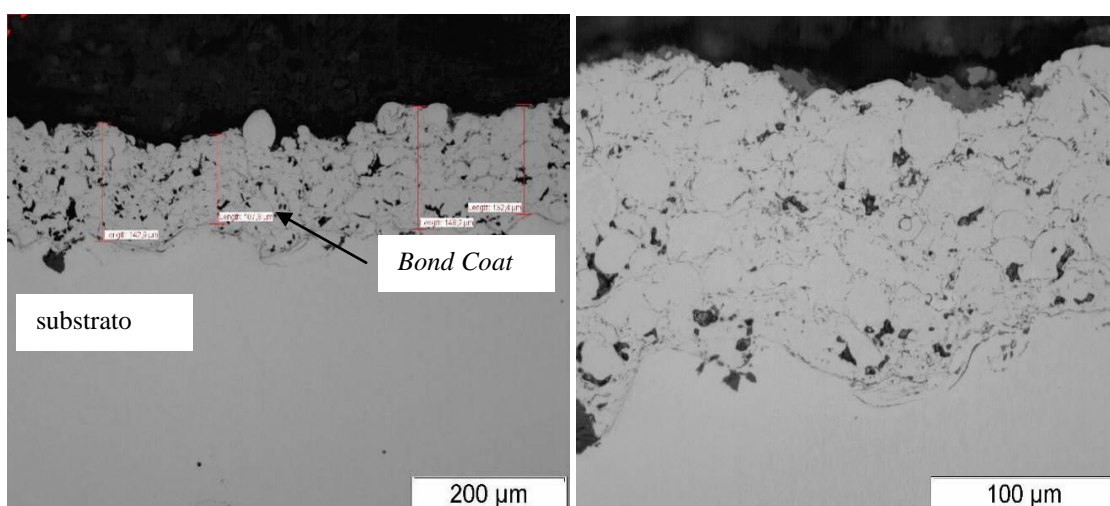


Figura 4.7-Amostra 7, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 7.

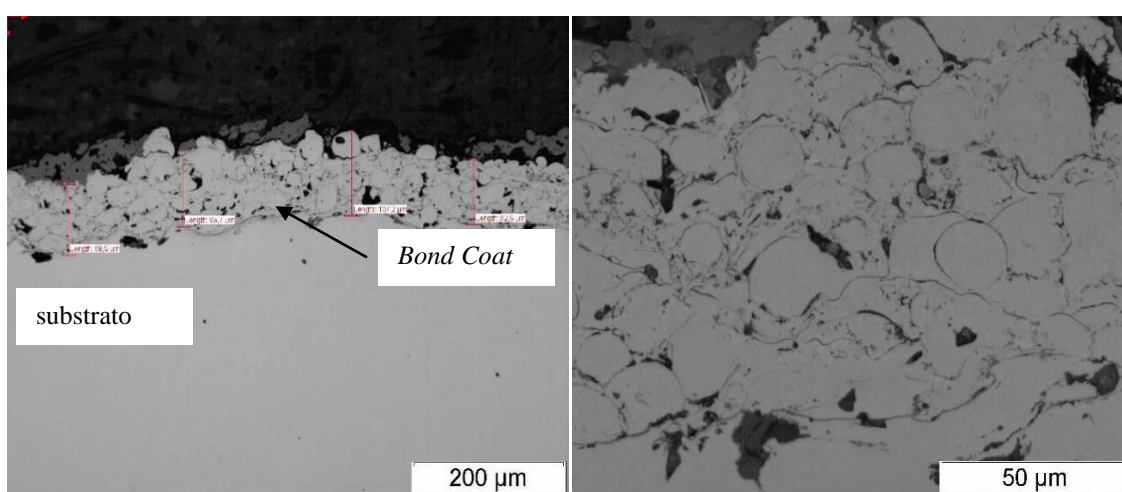


Figura 4.8-Amostra 8, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 8.

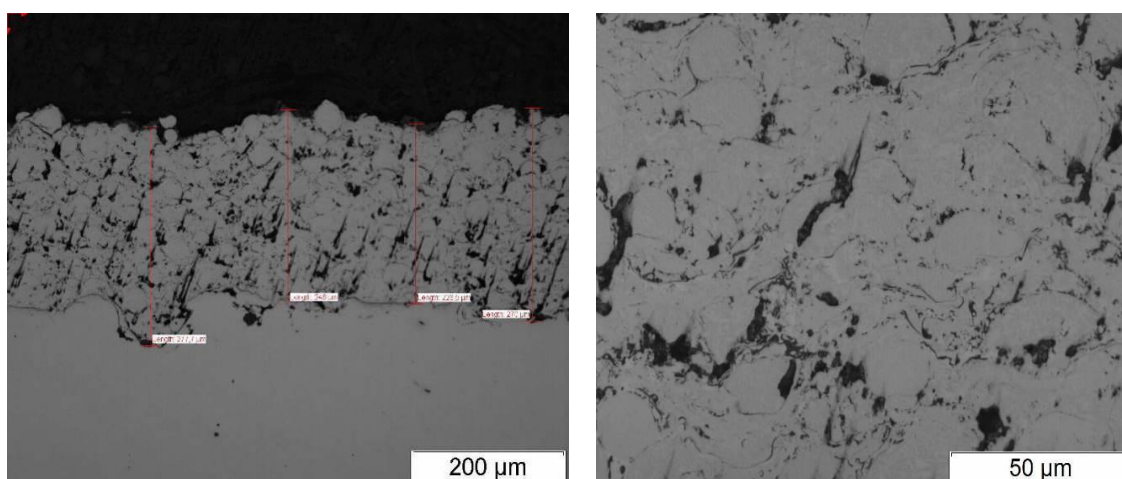


Figura 4.9- Amostra 9, revestimento Ni-343, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 9.

Todos os revestimentos se apresentaram bastante homogêneos. Pode-se observar que as amostras 2, 4 e 8 apresentaram uma maior quantidade de partículas não fundidas que as demais amostras. Em comum, todas essas

amostras foram depositadas com a distância de 250 mm. A maior distância propicia um maior tempo para o resfriamento das partículas e esse pode ser o motivo do grande número de partículas não fundidas. A amostra 3 apresentou também bastante partículas não fundidas, esta utilizou assim como as amostras 4 e 8 a mais alta taxa de deposição (40 g/min) e conforme anteriormente citado, em taxas de deposições muito elevadas, pode não haver tempo suficiente para que todas as partículas se fundam durante a deposição, gerando partículas não fundidas. Esse provavelmente é o motivo pelo qual os revestimentos das amostras 4 e 8 apresentaram muitas partículas não fundidas, pois combinaram a maior distância e a maior taxa de deposição. Apesar disso esses *Bond Coat* obtiveram baixo teor de óxidos e porosidade.

As amostras 6, 7 e 8 apresentaram revestimentos bastante densos, com porosidade inferior a 3%, e isso pode ser associado as maiores pressões de gás de arraste utilizados nestes revestimentos, além disso a amostra 7 foi depositada a uma distância de 150 mm e menores distâncias permitem que as partículas alcancem o substrato com maior energia cinética e térmica, formando revestimentos mais densos.

Para a obtenção das espessuras das amostras e dos cálculos da porcentagem de poros e óxidos, foi utilizado o software AnalySIS, programa proveniente do microscópio óptico utilizado. As espessuras das amostras para cada parâmetro são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Espessuras das amostras, revestimento utilizado Ni-343.

Amostras	Distância de deposição (mm)	Taxa de alimentação do pó (g/min)	Pressão gás de arraste (psi)	Espessura média (μm)	Espessura mínima (μm)	Espessura máxima (μm)
1	150	20	110	173,28	155,66	189,86
2	250	20	110	213,44	170,99	248,82
3	150	40	110	159,81	134,14	187,45
4	250	40	110	91,86	52,13	130,63
5	150	20	150	139,41	92,55	177,49
6	250	20	150	197,11	169,29	246,03
7	150	40	150	140,00	124,14	155,87
8	250	40	150	101,81	74,98	134,14
9	200	30	130	259,21	223,18	281,76

ESKNER (2004) e TAMARIN (2002) relatam que a espessura dos *Bond Coat* deve estar entre 75 e 250 μm para garantir uma proteção contra a oxidação do substrato. As camadas depositadas ficaram dentro dessa faixa,

com exceção das amostras 4 e 9 que apresentaram uma maior variação de espessura, revelando que a deposição automatizada auxilia na obtenção de revestimentos com espessuras mais homogêneas.

A análise estatística dos resultados é apresentada na Tabela 4.2 e Figura 4.10.

Tabela 4.2- Análise estatística da variação da espessura com os diferentes parâmetros de deposição da liga Ni-343.

	Espessura de camada por passe
Pressão do Gás	-7,75
Distância de Deposição	-40,25
Taxa de Alimentação	58,75
Pressão x Distância	10,75
Pressão x Taxa	2,75
Distância x Taxa	-12,75

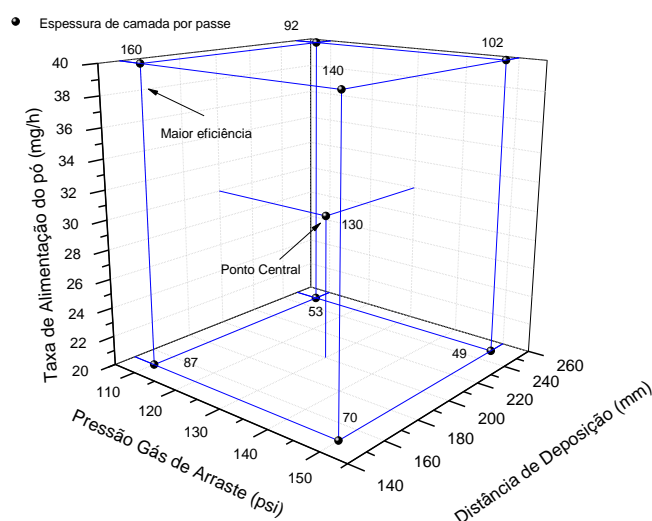


Figura 4.10– Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na espessura de camada por passe dos revestimentos Ni-343.

Pode-se observar na Tabela 4.2 e na Figura 4.10 que o parâmetro de maior influência na espessura do revestimento é a taxa de alimentação do pó, com um efeito de 58,75, seguida pela Distância de Deposição com um efeito de -40,25. Quanto maior o efeito, maior a significância do parâmetro. Enquanto para uma maior taxa de alimentação há um aumento da espessura (efeito positivo), para a maior distância ocorre uma diminuição na espessura (efeito negativo).

Na Tabela 4.3 são visualizados os valores de porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com o revestimento Praxair NI343. As relações obtidas entre as variações nos parâmetros e os resultados obtidos são observadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.3- Porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga Ni-343.

Parâmetro	Distância (mm)	Taxa de alimentação do pó (g/min)	Pressão gás de arraste (psi)	Porosidade	Fração em área de óxidos
1	150	20	110	4,02±0,6	7,49±0,9
2	250	20	110	6,18±1,7	3,52±0,4
3	150	40	110	3,94±2,1	2,51±0,5
4	250	40	110	2,31±0,8	2,65±0,7
5	200	20	150	3,72±0,6	3,14±0,5
6	250	20	150	2,74±0,5	2,18±0,3
7	150	40	150	0,64±0,4	2,87±1,8
8	250	40	150	1,56±0,8	2,64±0,8
9	200	30	130	0,38±0,2	11,89±1,0

Tabela 4.4- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga Ni-343.

	Porosidade	Fração em área de óxidos
Pressão do Gás	-1,94	-1,33
Distância Spray	0,12	-1,25
Taxa de Alimentação	-2,05	-1,41
Pressão x Distância	-0,15	0,66
Pressão x Taxa	-0,08	1,51
Distância x Taxa	-0,47	1,21

A taxa de alimentação e a pressão de gás de arraste influenciam tanto na redução da porosidade quanto na redução da fração de óxidos no revestimento, tendo efeitos negativos que significam que para a maior pressão e para a maior taxa de alimentação ocorreu uma redução na quantidade de poros e óxidos. A variação da distância de deposição também tem grande influência na quantidade de óxidos mostrando a maior distância causa uma redução significativa no teor de óxidos.

Por meio desses resultados pode-se concluir que um aumento da pressão do gás e da taxa de alimentação geram uma redução na quantidade de óxidos e poros. Na Figura 4.11 é possível notar que os parâmetros referentes ao PC resultaram no menor valor de porosidade, apenas 0,38%, contudo esses mesmos parâmetros levaram ao maior valor de fração de óxidos 11,89, um valor muito alto para o processo HVOF (AWS, 1985). Um elevado teor de óxidos pode prejudicar a adesão entre as panquecas aspergidas o que indica que os parâmetros do ponto central não são os mais recomendados.

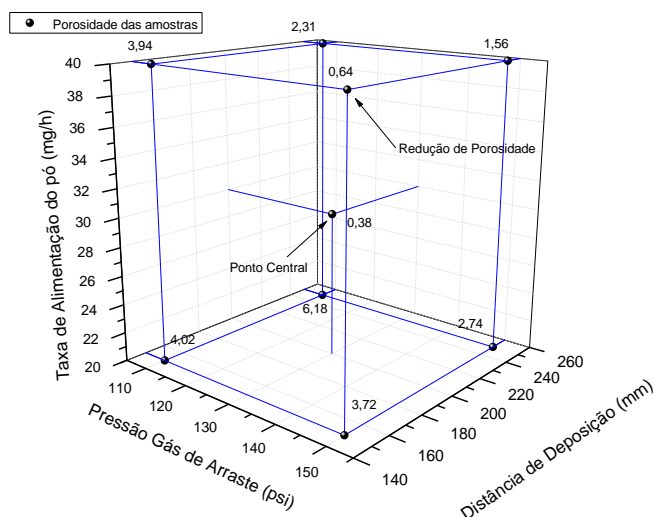


Figura 4.11- Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na porosidade dos revestimentos Ni-343.

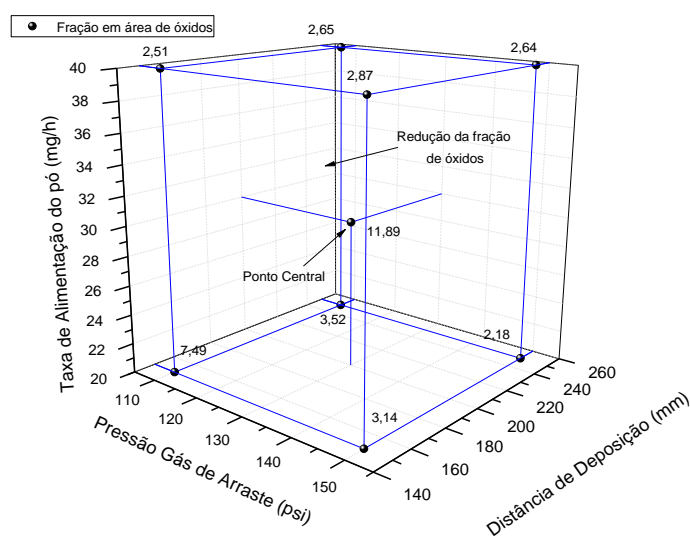


Figura 4.12- Influência da taxa de alimentação, pressão do gás e distância de deposição na fração de óxidos dos revestimentos Ni-343.

Foi verificado após as análises estatísticas que em maiores pressões de gás e taxa de deposição e para a menor distância ocorreram revestimentos mais densos e com baixos teores de óxidos. Normalmente revestimentos mais densos e com poucos óxidos produzem *Bond Coat* mais aderentes (PAWLOSKI,2009). Por outro lado, os parâmetros que utilizaram a menor pressão e taxa de deposição, como as amostras 1 e 2 apresentaram altos teores de porosidade, sendo que a amostra 2 apresentou porosidade superior a 6%. Embora os parâmetros do Ponto central (PC) tenham produzido revestimentos com baixa porosidade, estes parâmetros levaram a uma grande formação de óxidos, o que pode ser prejudicial na resistência do revestimento em elevadas temperaturas. De acordo com a análise empregada o parâmetro 7

apresentou os parâmetros que resultaram na combinação da porosidade e dos teores de óxidos desejados, por isso esse parâmetro foi escolhido na deposição dos revestimentos submetidos aos ensaios de oxidação.

4.1.2. REVESTIMENTOS *BOND COAT* 4008 NS

A liga 4008 NS foi depositada pelo processo HVOF em cinco amostras, nomeadas de 10 a 14, as quais contêm variação na distância de deposição e taxa de alimentação de, conforme planejamento apresentado na Tabela 3.10.

As Figuras 4.13 a 4.17 apresentam as camadas formadas pela deposição da liga Praxair 4008NS analisadas por Microscopia Óptica (MO). Esses revestimentos se apresentaram menos porosos que aqueles nos quais a liga NI-343 foi depositada, a amostra que apresentou um maior número de poros foi a amostra 10, que conforme a Tabela 4.11 foi de 2,21%, ainda assim um valor baixo, pois este processo normalmente gera revestimentos com teores de porosidade entre 3 a 5% (PAREDES, 2009).

Pode-se notar ainda que a amostra 11 apresentou maiores valores de porosidade e óxidos que a amostra 10, ambas utilizaram a mesma taxa de deposição (20 g/min), contudo a amostra 11 foi aspergida a uma maior distância de deposição, fazendo com que as partículas levem mais tempo para chegar ao substrato e atingindo assim o substrato com menor energia cinética e térmica, causando um revestimento menos denso e propiciando um maior tempo para que ocorra a formação de óxidos na liga. Caso semelhante ocorreu com as amostras 12 e 13, que utilizaram uma taxa de deposição de 40g/min, no qual a amostra 13, depositada a uma maior distância, apresentou maiores teores de óxido e poros do que a amostra 12, conforme a Tabela 4.7. Os parâmetros médios utilizados no PC resultaram em revestimentos com teores de óxidos, acima de 5%, o que indica que o aumento de 50mm na distância causou uma grande variação no teor de óxidos presentes no revestimento.

Observou-se também que as espessuras das camadas aspergidas variaram na faixa de 370 a 650 μm de acordo com os parâmetros utilizados, conforme Tabela 4.5. Essas espessuras foram maiores do que as recomendadas pela literatura. ESKNER (2004) e SIM *et al.*(2009) relatam que a espessura do BC deve variar entre 75 a 150 μm . Segundo TAMARIN(2002) , revestimentos muito espessos (acima de 250 μm) resultam em um grande número de tensões

as quais levam a delaminação do revestimento e prejudicam sua aderência ao substrato, contudo nessas amostras esse deslocamento não foi observado.

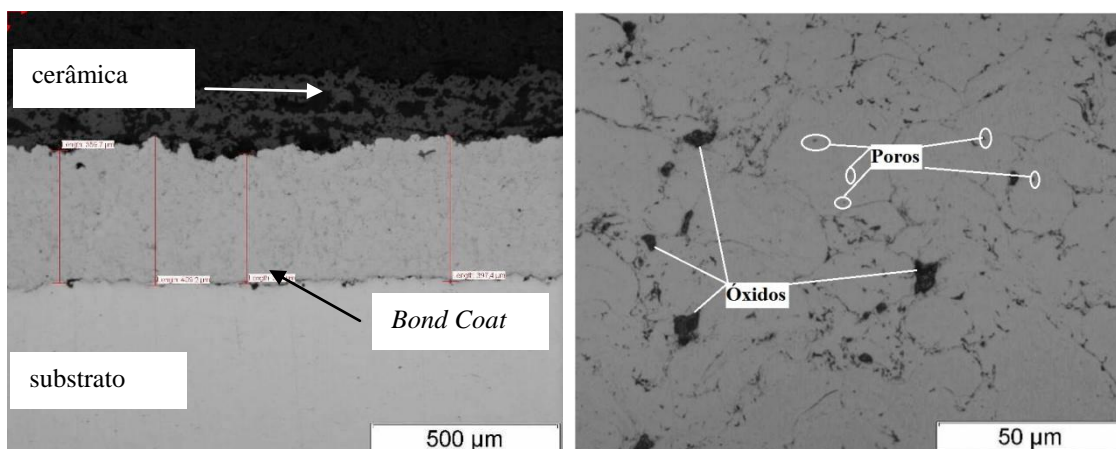


Figura 4.13- Amostra 10, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 1.

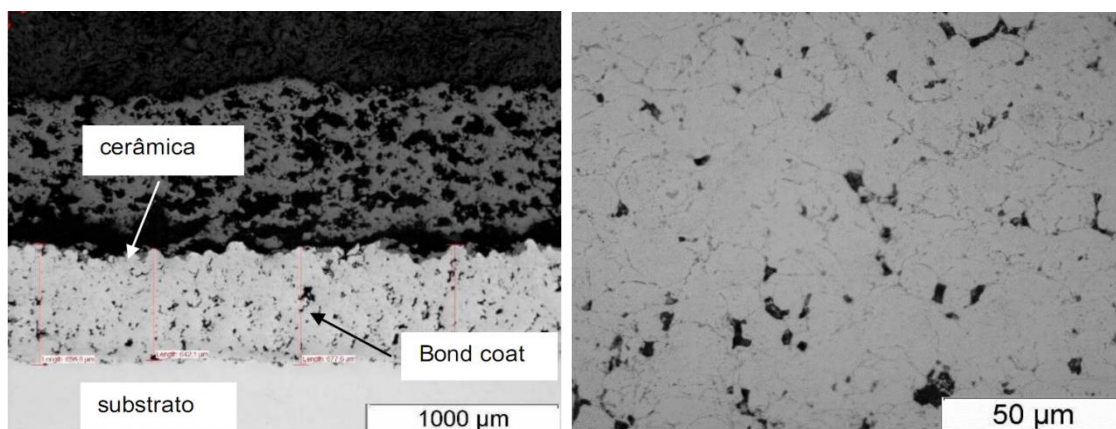


Figura 4.14- Amostra 11, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 2.

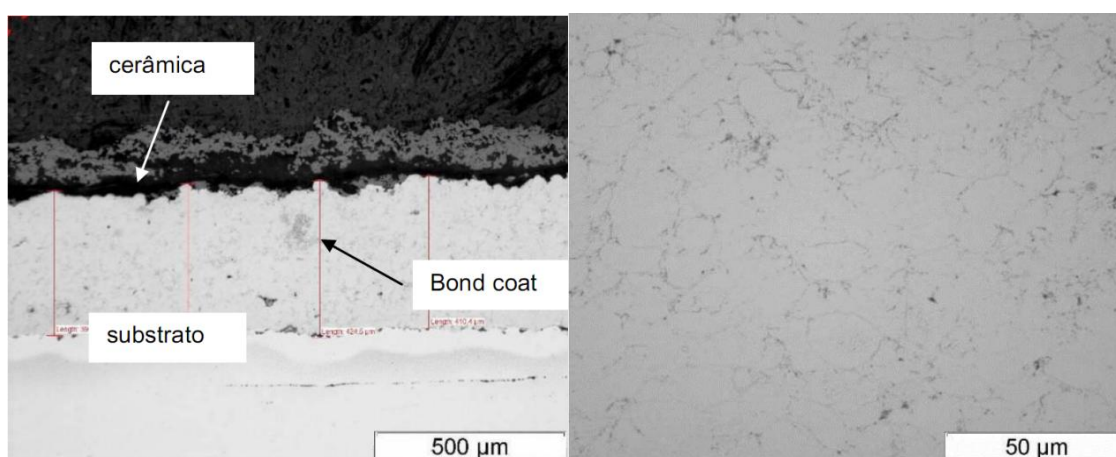


Figura 4.15- Amostra 12, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 3.

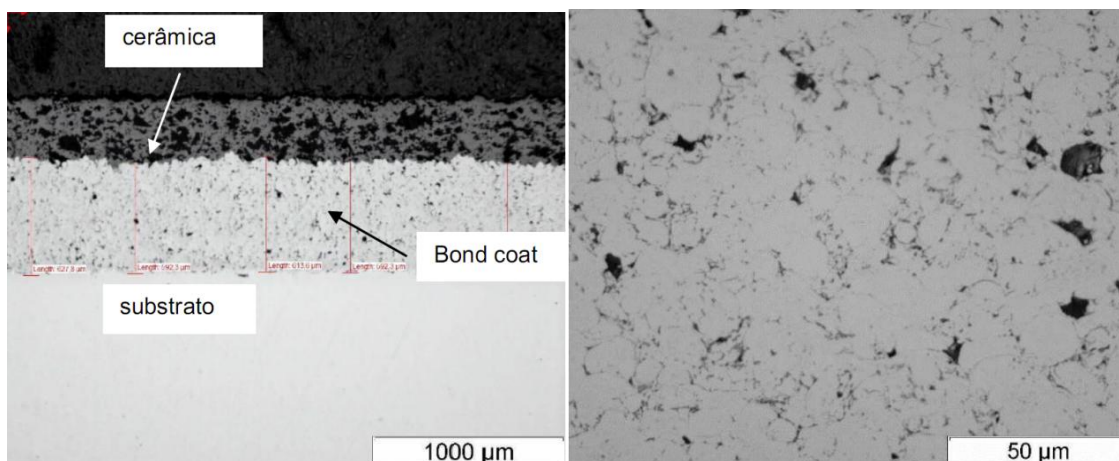


Figura 4.16- Amostra 13, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 4.

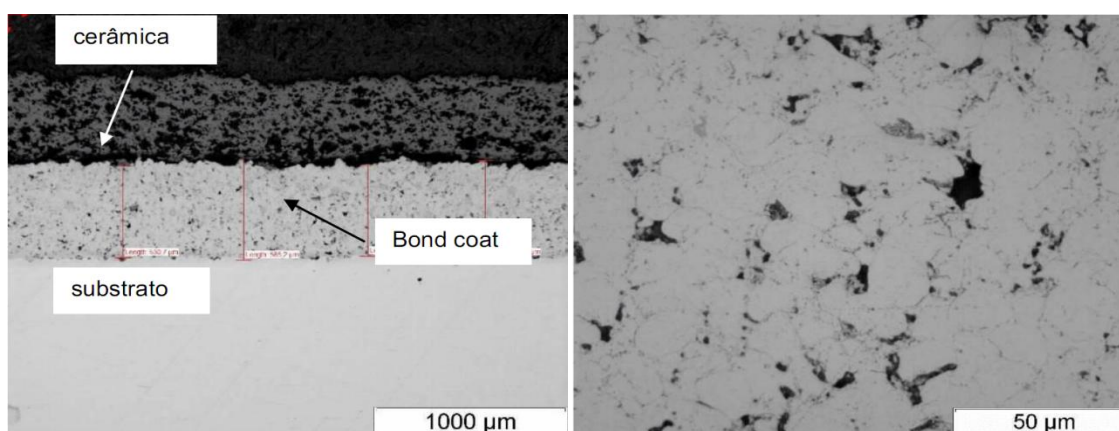


Figura 4.17- Amostra 14, revestimento 4008 NS, depositado pelo processo HVOF com parâmetro 5.

O fator preponderante na influência da espessura da camada depositada foi a distância de deposição, conforme visto na Tabela 4.6 e Figura 4.18. Como o efeito foi positivo, para maiores distâncias ocorreram as maiores espessuras.

Tabela 4.5- Espessuras das amostras, revestimento utilizado 4008 NS.

Parâmetro	Distância de deposição (mm)	Taxa de alimentação (g/min)	Espessura média (μm)	Espessura mínima (μm)	Espessura máxima (μm)
1	150	20	371,24	312,50	411,56
2	250	20	646,06	561,51	736,83
3	150	40	395,34	357,31	431,60
4	250	40	621,44	592,31	689,45
5	200	30	519,31	450,16	585,20

Tabela 4.6-Análise estatística da espessura de camada por passe da liga 4008 NS.

Significância	Espessura por camada
Distância de deposição	250,56
Taxa de Alimentação	-0,26
Distância x Taxa	-24,36

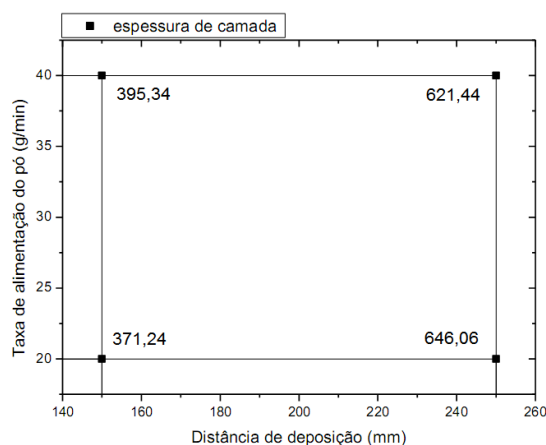


Figura 4.18- Influência da taxa de alimentação e distância de deposição na espessura de camada por passe dos revestimentos 4008 NS.

Por meio da análise estatística- apresentadas na Tabela 4.7, Tabela 4.8, Figura 4.19 e Figura 4.20- foi verificado que a menor distância de deposição resultou em revestimentos mais densos. Contudo fator de maior significância na porosidade foi a taxa de alimentação (-1,13), o sinal negativo indica que para a maior taxa ocorreram as menores porosidades.

Em relação à fração de óxidos o fator de maior influência foi a distância, com um efeito de 3,20, sendo que para menores distâncias ocorreram os menores níveis de óxidos. O efeito da taxa de alimentação foi negativo, indicando que para as maiores taxas também ocorreu uma diminuição no teor de porosidade. A interação entre a taxa de alimentação do pó e distancia do spray mostrou-se pouco significativa para a fração de óxidos e porosidade.

Tabela 4.7- Porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga 4008 NS.

Parâmetro	Distância (mm)	Taxa de alimentação(g/min)	Porosidade	Fração em área de óxidos
1	150	20	1,05±0,92	1,64±0,85
2	250	20	2,21±0,91	5,70±0,33
3	150	40	0,08±0,15	1,09±0,34
4	250	40	0,92±0,87	3,38±1,98
5	200	30	1,18±0,53	5,36±1,28

Tabela 4.8- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga 4008 NS.

Significância	Porosidade	Fração em área de óxidos
Distância de deposição	1,00	3,20
Taxa de Alimentação	-1,13	-1,43
Distância x Taxa	-0,16	-0,88

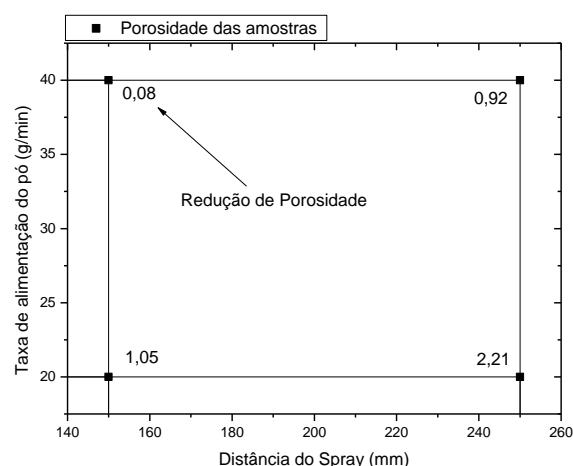


Figura 4.19- Influência da taxa de alimentação e distância do spray na porosidade dos revestimentos 4008 NS.

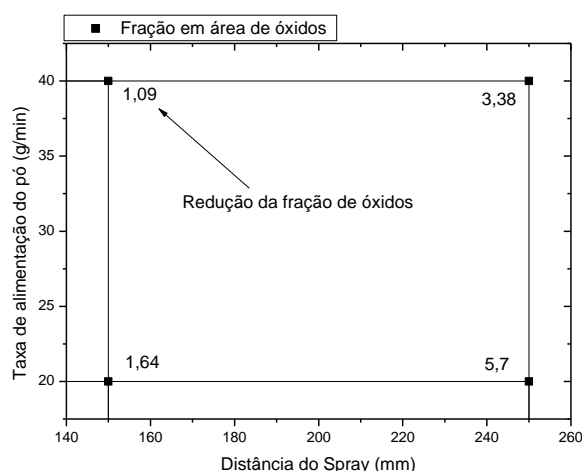


Figura 4.20- Influência da taxa de alimentação e distância do spray na fração de óxidos dos revestimentos 4008 NS.

A amostra 12 obteve os revestimentos com menores teores de porosidade e óxidos, além de utilizar a menor distância (150 mm) esta utilizou a maior taxa de alimentação. A menor distância proporcionou uma redução tanto dos teores de óxidos como da porosidade dos revestimentos. O ponto central resultou em revestimentos com elevados teores de porosidade.

4.1.3. REVESTIMENTOS *BOND COAT* A365-2

De acordo com o planejamento apresentado na Tabela 3.9, a liga A365-2 foi depositada pelo processo Plasma APS em cinco amostras, nomeadas de 15 a 19.

As Figuras 4.21 a 4.25 apresentam as camadas formadas pela deposição da liga Praxair A365-2 analisadas por Microscopia Óptica (MO). Em relação às amostras depositadas por plasma APS foram observadas

espessuras na faixa de 500 a 1200 μm . As amostras 15 e 16 apresentaram uma morfologia bem similar, é possível observar as panquecas, bem como a presença de algumas partículas não fundidas, além de óxidos nos contornos entre as panquecas. Os percentuais de óxidos e poros, apresentados na Tabela 4.10, mostram valores similares de porosidade e óxidos para ambos os revestimentos.

Comparando essas com as amostras 17 e 18, é possível perceber visivelmente uma redução no teor de óxidos nessas amostras. Todos esses revestimentos mostraram-se bastante densos. Os valores de porosidade para o ponto central foram maiores do que para os outros parâmetros, obtendo também uma alta porcentagem de óxidos.

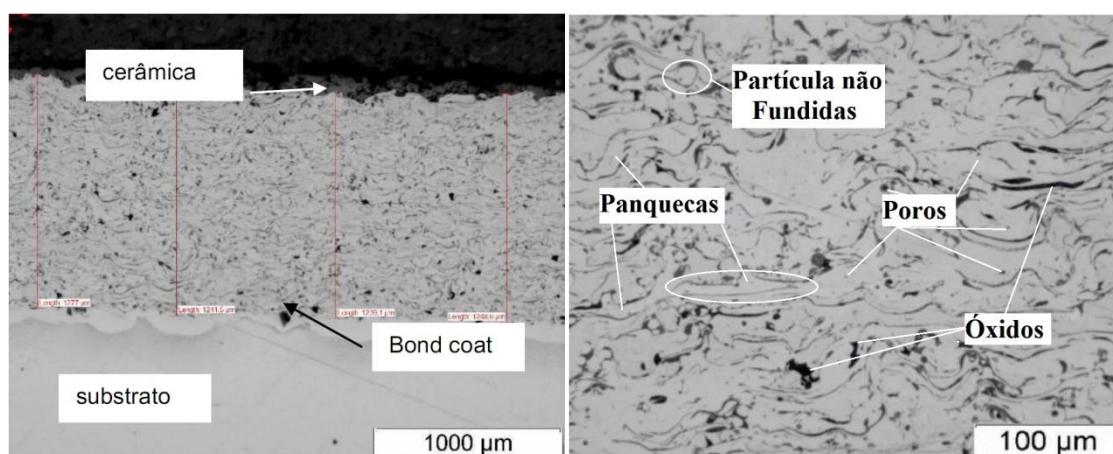


Figura 4.21-Amostra 15, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 1.

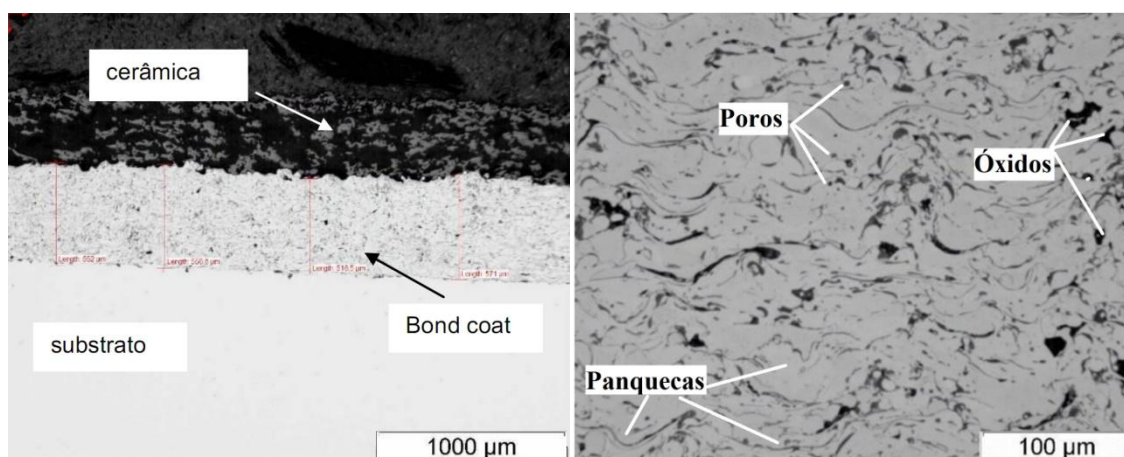


Figura 4.22-Amostra 16, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 2.

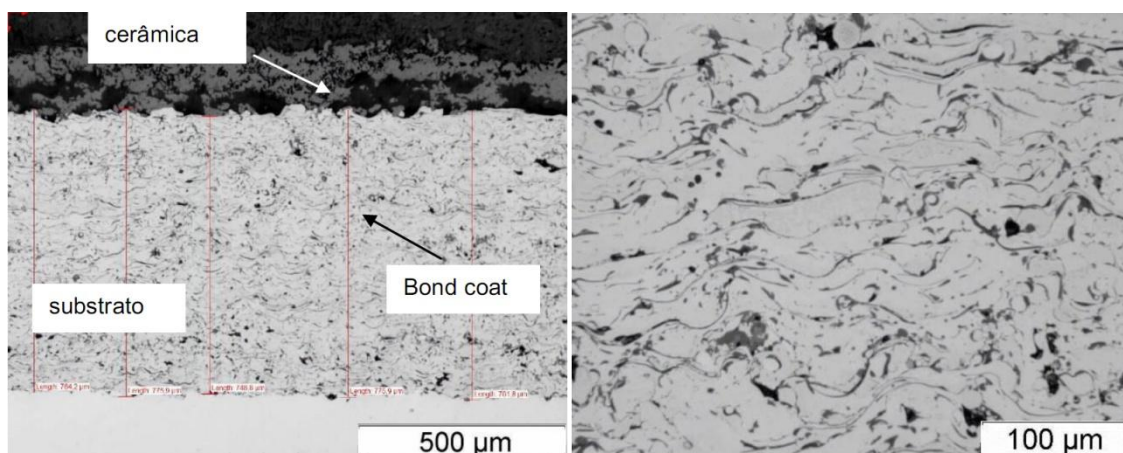


Figura 4.23-Amostra 17, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 3.

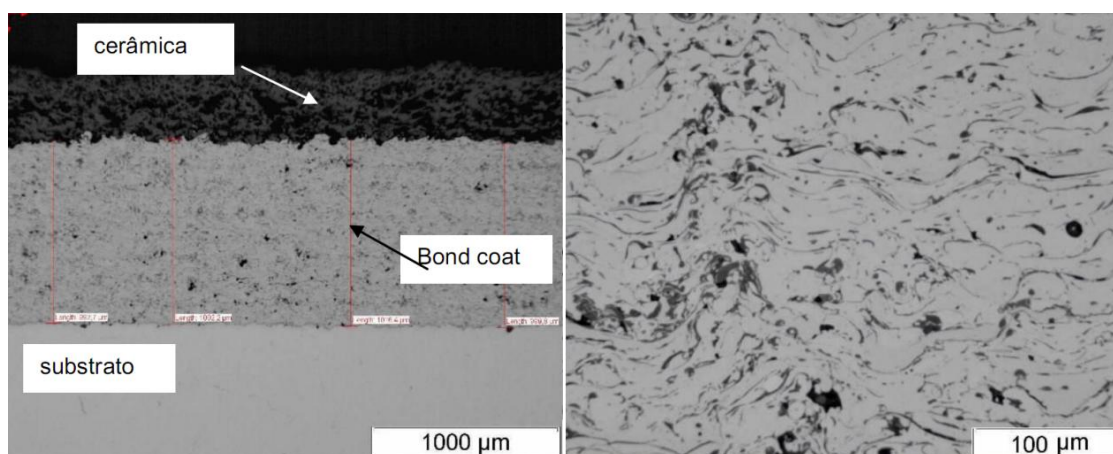


Figura 4.24- Amostra 18, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 4.

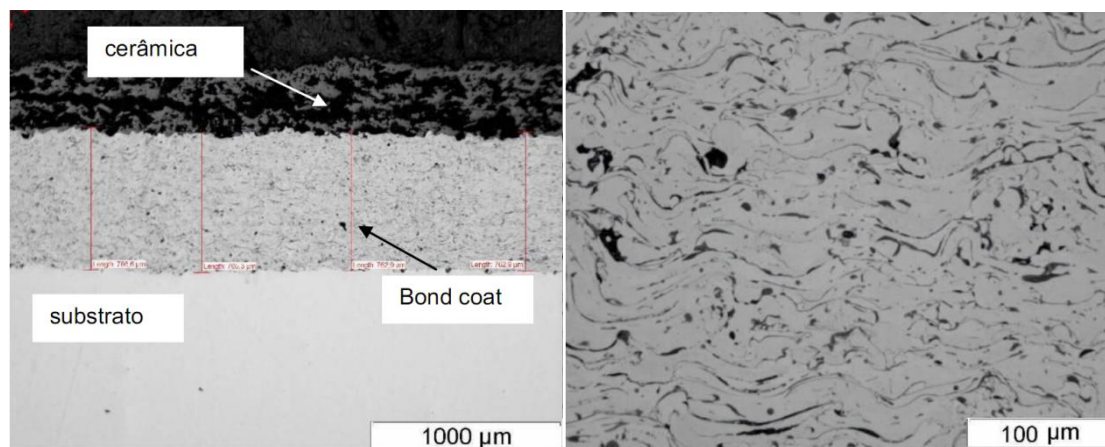


Figura 4.25- Amostra 19, revestimento A365-2, depositado pelo processo plasma com parâmetro 5.

É possível notar nas figuras acima que esses revestimentos depositados por plasma apresentaram maiores teores de óxidos do que àqueles depositados por HVOF. As mais altas temperaturas, e menor energia cinética levam a formação de mais óxidos do que no processo HVOF.

Na Tabela 4.9 pode-se observar que as espessuras apresentaram uma maior variação para os parâmetros 1 e 3, os quais utilizaram os menores valores de corrente (438A). Para maiores correntes, normalmente ocorre uma melhor fusão das partículas durante o processo de deposição o que geralmente leva a uma espessura mais homogênea durante o revestimento. Essa espessura muito variável pode prejudicar a deposição do *Top Coat*.

Tabela 4.9- Espessuras das amostras, revestimento utilizado A365-2.

Parâmetro	Corrente (A)	Taxa de alimentação (g/min)	Espessura média (μm)	Espessura mínima (μm)	Espessura máxima (μm)
1	438	50	1201,50	983,24	1459,45
2	563	50	510,42	457,26	570,99
3	438	70	686,32	561,32	814,86
4	563	70	1001,60	971,39	1061,42
5	500	60	784,07	724,99	867,14

Devido ao fato dos revestimentos terem ficado extremamente espessos (esperavam-se revestimentos com no máximo 250 μm), resolveu-se não aplicar análise estatística na espessura, contudo foi possível observar que para a menor corrente ocorreram as maiores variações de espessuras.

A Tabela 4.10 apresenta os percentuais de porosidade e fração de óxidos. É possível observar que os valores de porosidade foram baixos (todos menores que 2%) e apresentaram pouca variação para os cinco parâmetros analisados, embora o percentual de óxidos tenha sido elevado.

Tabela 4.10- Porosidade, fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga A365-2.

Parâmetro	Corrente (A)	Taxa de alimentação (g/min)	Porosidade	Fração em área de óxidos
1	438	50	1,36 \pm 0,1	9,40 \pm 0,7
2	563	50	1,16 \pm 0,4	9,93 \pm 0,6
3	438	70	0,75 \pm 0,2	7,02 \pm 0,7
4	563	70	1,47 \pm 0,2	7,98 \pm 0,9
5	500	60	1,93 \pm 0,4	9,30 \pm 0,7

Tabela 4.11- Análise estatística da porosidade e fração em área de óxidos dos revestimentos depositados com a liga A365-2.

Significância	Porosidade	Fração em área de óxidos
Corrente	0,26	0,74
Taxa de Alimentação	-0,15	-2,16
Corrente x Taxa	0,46	0,21

Através dos resultados da análise estatística presentes na Tabela 4.11 e Figura 4.26 foi observado que os parâmetros: corrente e taxa de alimentação apresentam pequena influência em relação à porosidade do revestimento, sendo que a menor corrente e maior taxa de alimentação tendem a formar revestimentos mais densos.

A maior taxa de alimentação também é a principal responsável pelos menores teores de óxidos no revestimento, seguida pelos menores valores de corrente (Figura 4.27). Assim a combinação da taxa de alimentação de 70g/min com a corrente de 438A proporcionou não somente os menores teores de óxidos como também os revestimentos mais densos. Embora todos os revestimentos tenham apresentado uma espessura superior à espessura esperada, durante a deposição não ocorreu o destacamento da camada depositada, fator que normalmente ocorre em revestimentos muito espessos.

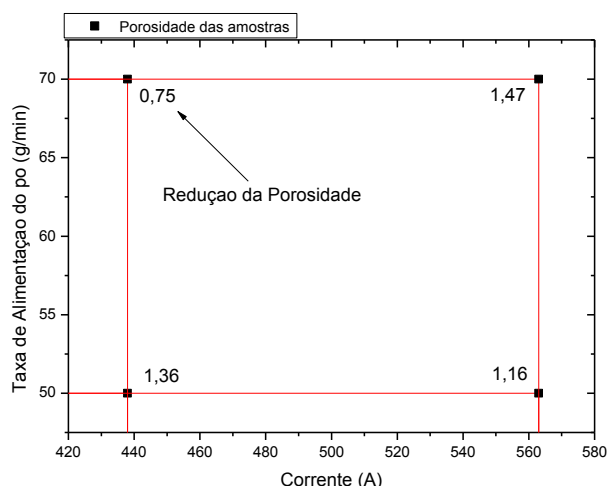


Figura 4.26-Influência da potência, corrente e taxa de alimentação na porosidade dos revestimentos A365-2.

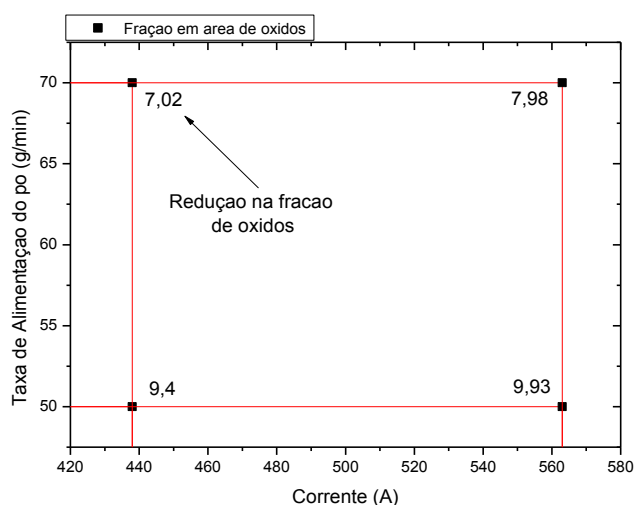


Figura 4.27-Influência da potência, corrente e taxa de alimentação na fração de óxidos dos revestimentos A365-2.

4.2. ENSAIOS DE ADERÊNCIA

Após a preparação superficial das amostras de aderência através de jateamento abrasivo e limpeza por ultrassom, de acordo com a Tabela 3.10, foram realizadas as medições de rugosidade em cada corpo de prova. Os valores para cada amostra podem ser vistos na Tabela 4.12. Nota-se que as superfícies jateadas com abrasivo de granulometria 36 *mesh* apresentaram valores médios de rugosidade maior que as amostras jateadas com 60 *mesh*. Esta diferença era esperada, uma vez que o abrasivo 36 *mesh* é mais grosseiro. Após a deposição do *Bond Coat*, as amostras R1 a R12, foram novamente jateadas e novas medidas de rugosidade foram realizadas.

Tabela 4.12-Rugosidade do substrato após jateamento abrasivo.

Amostra	Abrasivo	Ra1 (μm)	Ra2 (μm)	Ra Médio (μm)	Superfície do BC após jateamento- Ra (μm)
R1	60	3,71	3,81	3,76	5,77
R2	60	3,23	3,44	3,34	4,52
R3	60	3,72	3,78	3,75	4,25
R4	36	6,96	6,86	6,91	6,19
R5	36	7,16	8,21	7,69	6,94
R6	36	6,20	6,93	6,57	5,80
R7	60	4,10	4,94	4,52	6,05
R8	60	3,14	3,14	3,14	7,75
R9	60	3,26	3,45	3,36	5,54
R10	36	6,23	7,31	6,77	7,43
R11	36	8,05	7,87	7,96	6,17
R12	36	7,25	8,79	8,02	6,79
R13	36	6,96	7,65	7,31	----
R14	36	9,18	9,49	9,34	----
R15	36	8,96	8,42	8,69	----

A Tabela 4.13 mostra os valores obtidos em todos os ensaios, assim como, o local onde ocorreu a ruptura. É perceptível que as tensões de ruptura das amostras R1 a R6 foram baixas em relação às amostras restantes, mostrando uma baixa aderência do *Top Coat* ao *Bond Coat*, fato confirmado na Figura 4.28 na qual se percebe que o revestimento cerâmico (cor branca) ficou praticamente intacto após o ensaio. Isso indica que o jateamento abrasivo da superfície do *Bond Coat* não foi eficaz, causando uma baixa aderência do *Top Coat* ao *Bond Coat*.

Contudo, nas amostras R7 até a R15 todos os rompimentos ocorreram entre as lamelas do *Bond Coat* ou na sua interface com o substrato. Nessas amostras, as camadas cerâmicas apresentaram baixa espessura. A norma ASTM-C633-79 recomenda-se que para a realização do ensaio de aderência por tração, as espessuras dos revestimentos estejam entre 380 a 500 μm para evitar que haja a infiltração do adesivo no revestimento, influenciando no resultado final.

Provavelmente a camada cerâmica desses revestimentos ficou abaixo desse valor, ocorrendo a infiltração da cola do substrato cerâmico até a superfície do *Bond Coat*. Esse acontecimento invalida a análise da aderência do *Top Coat*, mas permite avaliar a aderência do *Bond Coat* ao substrato e a adesão entre as partículas depositadas. A Figura 4.28 mostra o estado dos corpos de prova após o rompimento.

Tabela 4.13- Resultados dos ensaios de aderência.

Amostra	Liga	Força de Ruptura (KN)	Tensão de Ruptura(MPa)	Local da Ruptura
R1	Ni-343	1,5	3,0	Cerâmico/BC
R2	Ni-343	1,94	3,88	Cerâmico/BC
R3	Ni-343	1,75	3,5	Cerâmico/BC
R4	Ni-343	1,8	3,6	Cerâmico/BC
R5	Ni-343	2,12	4,24	Cerâmico/BC
R6	Ni-343	2,38	4,76	Cerâmico/BC
R7	A365-2	11,7	23,4	Interlamelar BC
R8	A365-2	11,97	23,94	Interlamelar BC
R9	A365-2	10,12	20,21	Interlamelar BC
R10	A365-2	11,69	23,38	Interlamelar BC
R11	A365-2	11,48	22,96	Interlamelar BC
R12	A365-2	11,2	24,04	Interlamelar BC
R13	4008NS	12,85	25,7	BC/Substrato
R14	4008NS	14,36	28,72	BC/Substrato
R15	4008NS	14,83	29,66	BC/Substrato

A ruptura das amostras R13,R14 e R15 ocorreram na interface BC/Substrato, indicando uma elevada coesão entre as partículas aspergidas, essa era a falha esperada. Porém, embora nas amostras R7 a R12 a ruptura tenha sido interlamelar, os valores de tensão apresentados por estes corpos de prova demonstram elevada aderência.



Amostra R1



Amostra R2



Amostra R3



Amostra R4



Amostra R5



Amostra 3B



Amostra R7



Amostra R8



Amostra R9



Amostra R10



Amostra R11



Amostra R12



Amostra R13



Amostra R14



Amostra R15

Figura 4.28- Aspecto das amostras após o ensaio de aderência.

As amostras R7 a R12 apresentaram ruptura entre as lamelas do *Bond Coat*. Todas elas utilizaram a liga Amdry 365-2, depositada por plasma, variando apenas o abrasivo do jateamento. A média das tensões de ruptura foram 22,53 MPa e 22,91 MPa, para as amostras jateadas com abrasivo 60 *mesh* e 36 *mesh*, respectivamente. Esses valores indicam que a granulometria do abrasivo apresentou pouca influência na aderência do revestimento. PAWLOWSKI (2008) relata que os valores de aderência para revestimentos depositados por plasma variam entre 15 a 25 MPa, portanto o revestimento apresentou uma aderência aceitável.

As amostras R13, R14 e R15 (liga Diamalloy 4008NS), apresentaram os maiores valores de aderência, com média de 28,03 MPa, rompendo na interface com o substrato. SCHMIDT e MATTHÄUS (1980) relatam valores de tensão entre 10 a 30 MPa, com porosidade entre 10 a 20%, para revestimentos depositados por HVOF, podendo contudo chegar a 70 MPa quando usado o processo SONARK, processo qual combina o HVOF ao Arco Elétrico (PAWLOWSKI, 2008). É importante ressaltar que os testes de aderência foram realizados antes da obtenção dos parâmetros de deposição otimizados. A aderência do revestimento Diamalloy 4008NS, todavia foi satisfatória, mas maiores valores podem ser alcançados com a otimização dos parâmetros.

4.3. TESTES DE CICLAGEM TÉRMICA

A Figura 4.29 mostra parcialmente a tela do software de aquisição de dados, apresentando o comportamento da temperatura em função do tempo de ensaio, em azul, a programação definida (*Set Point*), em vermelho (canal1) a leitura feita pelo termopar localizado próximo às resistências de aquecimento e, em verde (canal 2), o termopar localizado junto à superfície de uma das amostras ensaiada.

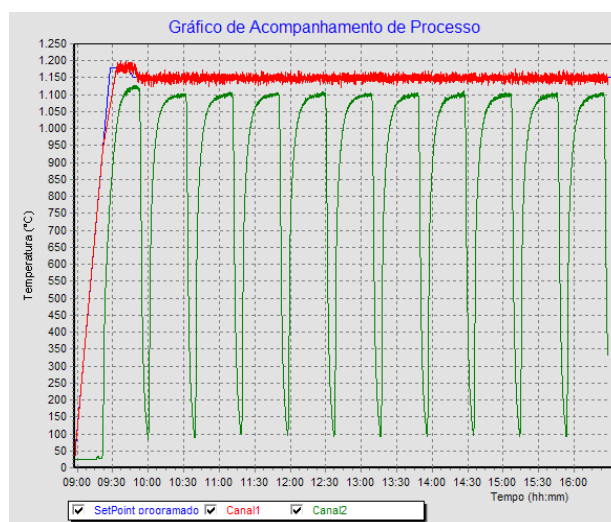


Figura 4.29-Comportamento da temperatura nos testes de Ciclagem Térmica.

É possível observar que as amostras levaram aproximadamente 15 minutos para atingir a temperatura de 1100°C e permaneceram também cerca de 15 minutos a esta temperatura. A temperatura interior do tubo manteve-se em torno de 1150°C sem sofrer grandes variações. A Tabela 4.14 apresenta os resultados após Ciclagem Térmica.

Tabela 4.14-Resultados dos testes de Ciclagem Térmica.

Amostra	<i>Bond Coat</i>	Parâmetro BC	Cerâmica	Ciclos
7	NI-343	7	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	90
8	NI-343	9(PC)	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	90
13	4008 NS	4	ZrO ₂ 7Y ₂ O ₃	78
14	4008 NS	5(PC)	ZrO ₂ 7Y ₂ O ₃	37
17	A365-2	3	ZrO ₂ 7Y ₂ O ₃ 1,7HfO ₂	79
19	A365-2	5(PC)	ZrO ₂ 7Y ₂ O ₃ 1,7HfO ₂	44

A Figura 4.30 apresenta a amostra 13 após ensaio de Ciclagem Térmica. A falha dessa amostra ocorreu após 78 ciclos e pode-se observar que ocorreu o deslocamento da camada cerâmica sobre o *Bond Coat*. A coloração verde do *Bond Coat* deve-se a oxidação da liga Diamalloy 4008 NS. Os óxidos formados sobre a superfície dessa liga tendem a aumentar de volume levando a fratura ou deslocamento da camada cerâmica depositada sobre a mesma. SINGH *et al.*(2011) observaram que essa liga submetida a ensaios de oxidação tende a formar NiO sobre a superfície, este óxido apresenta uma coloração esverdeada e apresenta uma alta taxa de crescimento, prejudicando a aderência do *Top Coat* (RICHER *et al.*,2010). A amostra 14 apresentada na

Figura 4.31, também foi depositada com a liga 4008 NS, porém a falha ocorreu com apenas 37 ciclos. Essa amostra foi depositada com os parâmetros do ponto central e obteve valores de porosidade e oxidação superiores aos da amostra 13. Ambas as falhas ocorreram na interface BC/TC devido ao crescimento excessivo da TGO.

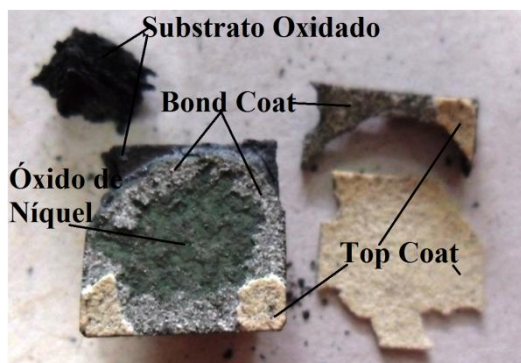


Figura 4.30- Amostra 13 após ensaio de Ciclagem Térmica-78 ciclos.

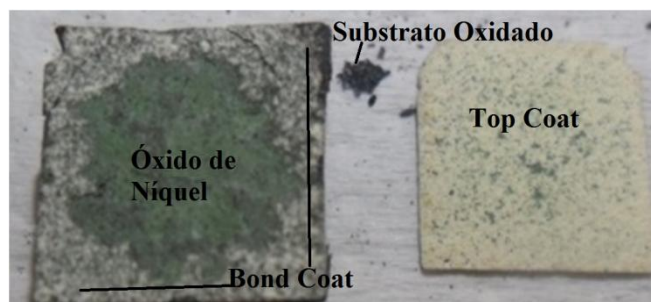


Figura 4.31- Amostra 14 após ensaio de Ciclagem Térmica-37 ciclos.

A liga A365-2 foi utilizada como *Bond Coat* nas amostras 17 e 19 e foi depositada pelo processo *Plasma Spray*. Como característico desse processo os níveis de porosidade e fração de óxidos foram superiores aos das ligas depositadas pelo processo HVOF. A Figura 4.32 apresenta a amostra 19 após sua falha. O deslocamento ocorreu entre o substrato e o *Bond Coat* após 44 ciclos. O substrato de aço inoxidável sofreu grande deformação e oxidação. Em altas temperaturas pode ocorrer a precipitação de carbonetos, como os carbonetos de Cromo, nos aços inoxidáveis fazendo-os perderem suas propriedades de inoxidabilidade a estas temperaturas e tornando o Ferro presente no aço suscetível à oxidação. A falha ocorreu, portanto, pela deformação causada pelas contrações e dilatações térmicas do substrato. Na Figura 4.33 mostra-se a amostra 17 a qual após 79 ciclos e mesmo com uma grande deformação do substrato não apresentou o descolamento dos revestimentos, inferindo numa elevada aderência do revestimento ao substrato, porém o revestimento cerâmico nas bordas do substrato começou a destacar-

se do *Bond Coat*. Os parâmetros da amostra 17 foram os que obtiveram os menores valores de óxido e poros para todas as amostras da A365-2.

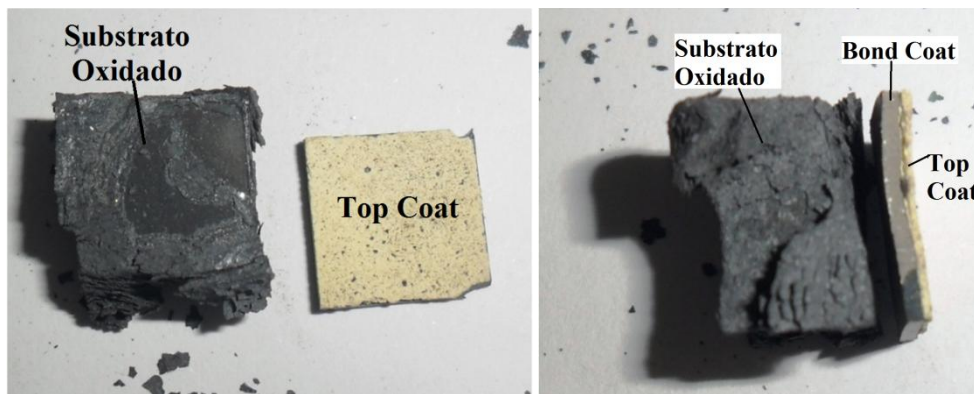


Figura 4.32- Amostra 19 após ensaio de Ciclagem Térmica-44 ciclos.



Figura 4.33- Amostra 17 após ensaio de Ciclagem Térmica-79 ciclos.

As amostras 7 e 9 da liga Ni-343 depositadas por HVOF apresentaram os melhores resultados (Figura 4.34). Após 90 ciclos de teste não ocorreu a falha do TBC, apesar da oxidação do substrato. Tanto a amostra 7 que apresentou os menores valores de óxidos e porosidade como a 9 que apresentou os maiores teores de óxidos resistiram aos 90 ciclos, embora o substrato tenha sido fortemente degradado, mostrando a elevada aderência desse sistema TBC.

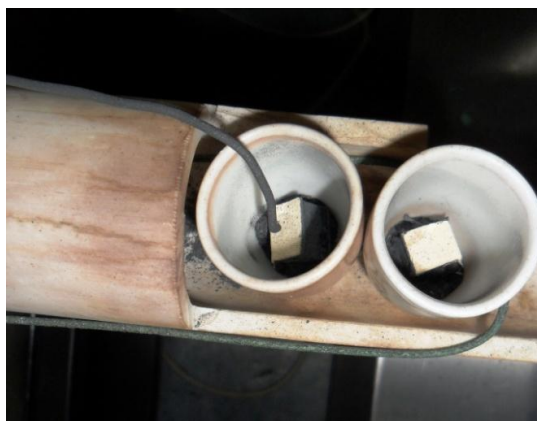


Figura 4.34- Amostra 7 e 9 ao final do ensaio de Ciclagem Térmica-90 ciclos.

Ao final dos testes pôde-se observar que a liga Diamalloy 4008NS (95%Ni5%Al) apresentou a menor resistência a ciclagem térmica. Essa liga difere das tradicionais ligas utilizadas como *Bond Coat* as quais são (MCrAlY), não contendo elementos como o Cromo, Cobalto e o Ítrio que aumentam a resistência a oxidação em elevadas temperaturas. As ligas 4008NS e A365-2 que utilizaram os parâmetros otimizados apresentaram maior resistência à oxidação do que as que utilizaram o parâmetro do PC. Isso indica que revestimentos mais densos e com menor quantidade de óxidos melhoram a resistência à oxidação do TBC, aumentando a vida útil do revestimento.

Ainda assim, a liga NI-343 resistiu ao maior número de ciclos, tanto para amostra 7 (parâmetros otimizados) como para a amostra 9. Acredita-se que esse fato se deve a composição dessa liga que contém a adição de ítria (DAVIS,2004). ZHANG *et al.* (2006) relata que a adição de ítria em teores inferiores a 1% além de propiciar uma maior resistência mecânica e à oxidação aos *Bond Coat* em altas temperaturas, pode auxiliar na adesão dos revestimentos ao substrato quando depositados por *Aspersão Térmica*. SCHULZ *et al.* (2008), depositaram uma liga NiCoCrAlY pelo processo *Plasma Spray*, sobre substratos a base de Níquel de geometria cilíndrica com 6 mm de diâmetro, especificamente preparados de duas ligas, uma liga policristalina IN 100 e outra liga monocristalina CMSX-4, e verificou que essas ligas resistiram aos ciclos térmicos em forno entre 100e 300 ciclos, sem relatar problemas de degradação do substrato.

4.4. ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS REVESTIMENTOS DA SEGUNDA ETAPA DE DEPOSIÇÃO

De acordo com os parâmetros definidos na Tabela 3.3, todos os corpos de prova passaram por jateamento abrasivo até a obtenção de limpeza grau Sa3, conforme visto na Figura 4.35. Em seguida passaram pelo mesmo procedimento de limpeza descrito anteriormente e as medições de rugosidade foram novamente realizadas.

Para estudar a oxidação no *Bond Coat* decidiu-se não aplicar nenhum revestimento cerâmico nessa etapa. Todavia, durante o procedimento de deposição ocorreram algumas dificuldades durante a deposição do revestimento. As castanhas do torno utilizado para deposição na empresa

Revesteel não estavam alinhadas, transmitindo não somente o movimento rotacional à peça, mas também uma pequena vibração. Essa vibração ocasionou a queda de algumas peças durante o processo de deposição.



Figura 4.35- Corpo de prova após jateamento, grau de limpeza Sa3.

Devido à vibração transmitida do torno à peça, os furos de centro das amostras sofreram deformação o que causou a queda de algumas peças durante a deposição, como foi o caso das amostras A2 e A3. Essas deformações causaram um deslocamento nas laterais de algumas amostras. Por causa da vibração nas pontas, a aderência do revestimento próxima aos furos de centro foi baixa (Figura 4.36).

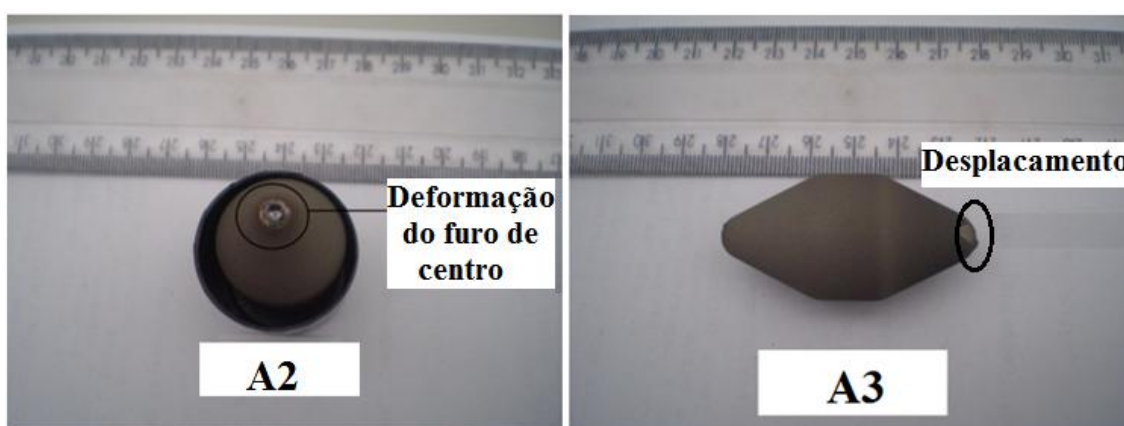


Figura 4.36- Deformação dos furos de centro causados no revestimento após deposição.

A Figura 4.37 apresenta a morfologia das ligas NI343, 4008 NS e A365-2 após a deposição. As espessuras médias dos revestimentos NI343 e 4008 NS

foram de 191,12 μm e 205,76 μm , respectivamente, formando uma camada de espessura uniforme por todo revestimento, com um baixo desvio padrão, conforme visto na Tabela 4.15.

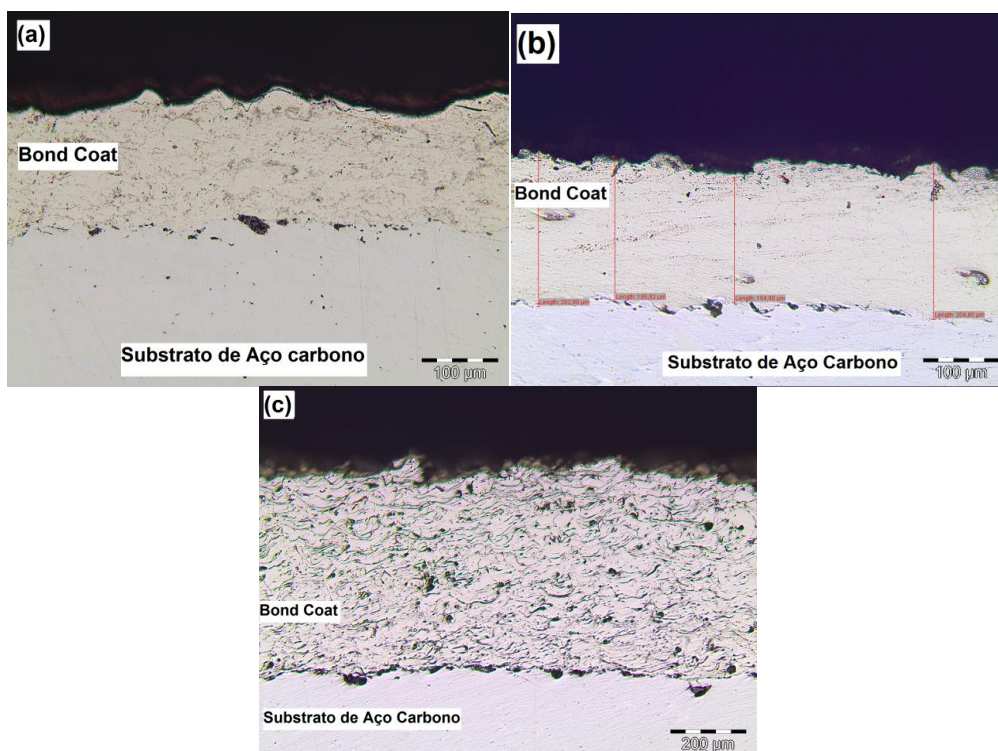


Figura 4.37- Morfologia dos depositado por antes do teste de Oxidação Isotérmica. (a) NI343. (b) 4008NS. (c) A356-2

A espessura do revestimento da liga A365-2, 526,08 μm , foi superior a desejada (entre 150 a 300 μm), o que revelou que os revestimentos depositados por Plasma necessitam de uma quantidade menor de passes de deposição do que os revestimentos depositados por HVOF.

Tabela 4.15-Espessuras das amostras, revestimento Ni-343

Material		Espessura (μm)			
Bond Coat	Substrato	Média	Mínima	Máxima	D. Padrão
NI-343	Aço carbono	191,12	182,08	206,08	10,41
4008 NS	Aço carbono	205,76	189,12	220,8	13,66
A365-2	Aço carbono	526,08	494,08	546,56	22,92

A Tabela 4.16 apresenta as variações de massa nas amostras após os testes de Oxidação Isotérmica. Os tempos de exposição e a temperatura utilizada encontram-se nesta tabela. Optou-se por utilizar os tempos de 4 e 16 horas, pois segundo a literatura o aumento de massa e o crescimento da TGO nos corpos de prova tendem a um comportamento parabólico (STIGER *et al.*, 2006). Pode-se perceber que o aumento na espessura não foi linear, e que

para liga Ni343, nos tempos de 16 horas o ganho de massa foi praticamente o dobro do ganho de massa para os tempos de 4 horas.

Tabela 4.16-Variação de Massa nos Corpos de Prova Após Ensaio De Oxidação

Planejamento dos ensaios de oxidação				Variação de Massa (g)		
Ligas	Amostra	Tempo (h)	Tempe.(°C)	M ₀	M _f	M _f -M ₀
Ni343-NiCrAlY	A1	4	950	121,0038	121,0113	0,0075
	A2	16	950	121,5127	121,5253	0,0126
	A3	4	1150	119,3774	119,4113	0,0339
	A4	4	1150	120,1993	120,2409	0,0416
	A5	16	1150	119,956	120,0419	0,0859
4008NS-NiAl	B1	4	1150	121,4156	121,4742	0,0586
	B2	16	1150	123,0989	123,168	0,0691
A356-2-NiCoCrAl	C1	4	1150	148,6663	148,686	0,0197
	C2	16	1150	117,9272	118,335	0,4078

Contudo a amostra A3 não demonstrou a mesma tendência. Isso se deve ao fato da falha desse revestimento, o que ocasionou o deslocamento do *Bond Coat* e a oxidação do substrato, Figura 4.38. Esse revestimento sofreu uma queda durante a deposição e isso pode ter interferido nos resultados dos testes de oxidação.

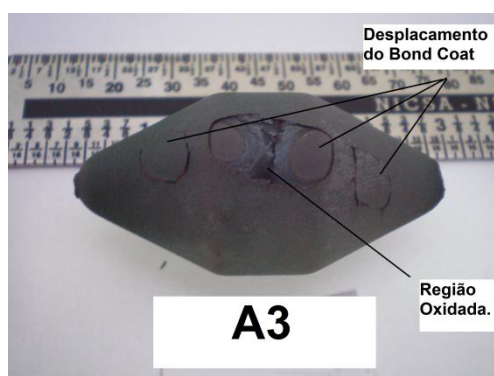


Figura 4.38-Falha do revestimento após ensaio de oxidação.

Nas amostras B1 e B2 não foram evidenciadas a presença de trincas ou falhas do revestimento (Figura 4.39), todavia após os ensaios de oxidação as amostras apresentaram uma coloração esverdeada ao longo de toda a superfície, indicando a formação de óxidos de Níquel na superfície da amostra, posteriormente confirmado pela análise de EDS o qual demonstrou que esse óxido esverdeado é composto por Níquel e Oxigênio. A liga 4008NS é

composta por 95% de Ni e 5% de Al. Após a oxidação do Alumínio da liga o Níquel presente no revestimento começa a oxidar.

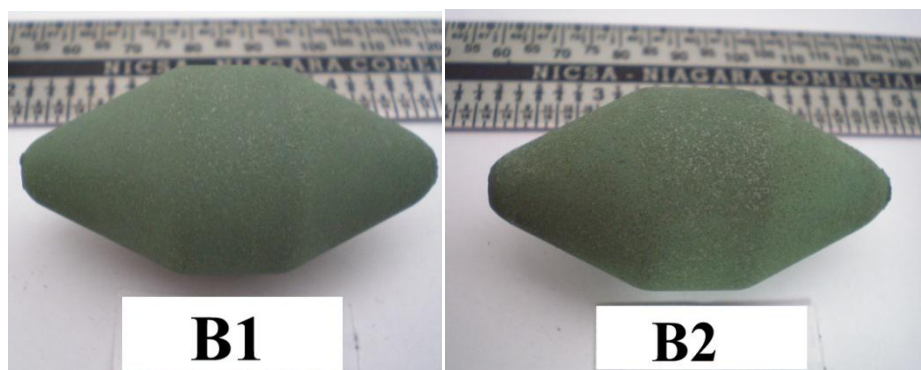


Figura 4.39- Amostras B1 e B2 após Ensaio de Oxidação Isotérmica.

O comportamento parabólico não aconteceu às amostras C1 e C2 depositadas por *Plasma Spray* (Figura 4.40). Embora a amostra C1 tenha apresentado um pequeno ganho de massa e não tenha apresentado falha na deposição, a amostra C2 visivelmente sofreu oxidação do substrato, razão pela qual a amostra C2 obteve um ganho de massa percentual de 26 vezes em relação a amostra C1.

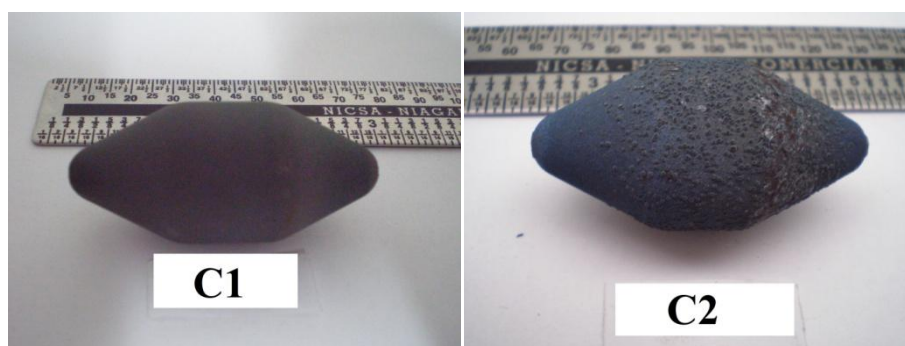


Figura 4.40- Amostras após ensaio de oxidação.

4.4.1. REVESTIMENTOS *BOND COAT* NI-343

Após os ensaios de Oxidação Isotérmica as amostras foram cortadas e sua seção transversal e superfície foram analisadas por Microscopia Óptica e MEV com EDS. Durante a análise, as espessuras dos revestimentos foram medidas. Os Valores se encontram na Tabela 4.17. Embora a espessura da amostra A2 tenha sido superior a 250 μm , não ocorreu destacamento do

revestimento durante a deposição. As demais amostras ficaram na faixa de espessura desejada (entre 150 e 250 μm).

Tabela 4.17-Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica

Ligas	Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
Ni343	A1	163,88	14,31
	A2	314,36	35,50
	A3	181,76	1,55
	A4	178,35	16,79
	A5	151,63	6,84

A seção transversal da amostra A1, bem como a vista superior do revestimento, são apresentadas na Figura 4.41. O revestimento demonstrou-se denso e com baixa quantidade de óxidos. Os óxidos destacados nas imagens foram formados durante a deposição do revestimento e são intrínsecos ao processo. Na vista superior da superfície gerada por MEV podem observar as várias panquecas, estrutura característica dos revestimentos depositados por Aspersão Térmica.

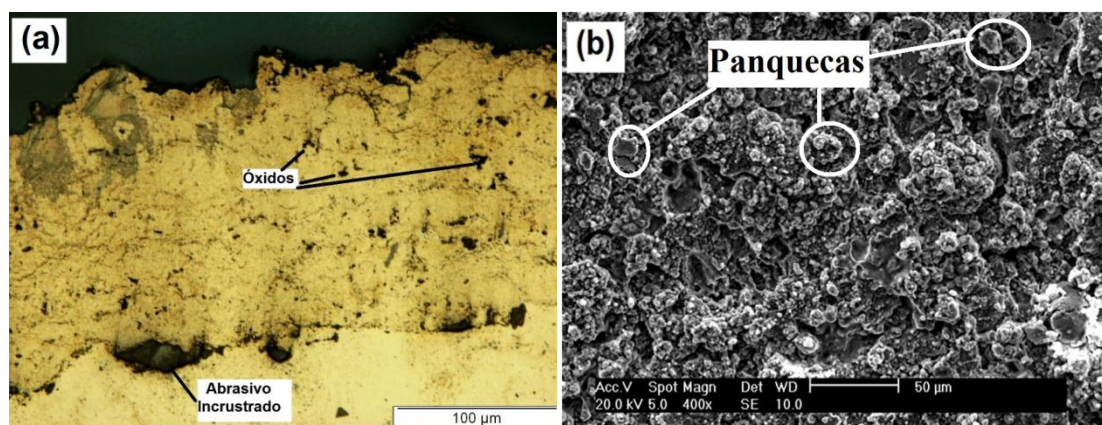


Figura 4.41- Amostra A1. (a) Ampliação 500x por M.O.(b) Superfície do Revestimento.

A Figura 4.42 mostra uma ampliação de 1000x da seção transversal do Revestimento. Ao comparar a morfologia desse revestimento ao apresentado na Figura 4.7 e na Figura 4.37 é possível observar que após o ensaio de oxidação houve um adensamento do *Bond Coat* e a estrutura lamelar, típica da Aspersão Térmica, não é perceptível no revestimento. Devido às altas temperaturas do ensaio, ocorreu um coalescimento das panquecas, tornando o revestimento mais denso (PAREDES *et al.*,2007). Na interface entre o *Bond*

Coat e o Substrato existe uma fina camada branca, a qual a análise química revelou ser Alumínio. Através da análise de EDS foi descoberto que a inclusão de coloração escura na interface é de óxido de Alumínio, ou seja, uma partícula de abrasivo incrustado que não foi removida durante a limpeza da amostra. Para diminuir a possibilidade de abrasivos incrustados, pode-se aumentar o tempo de limpeza em banho ultrassom ou utilizar um procedimento de limpeza química. Todavia não é incomum a presença de abrasivos incrustados em revestimentos depositados por aspersão térmica, quando em pequenas quantidades.

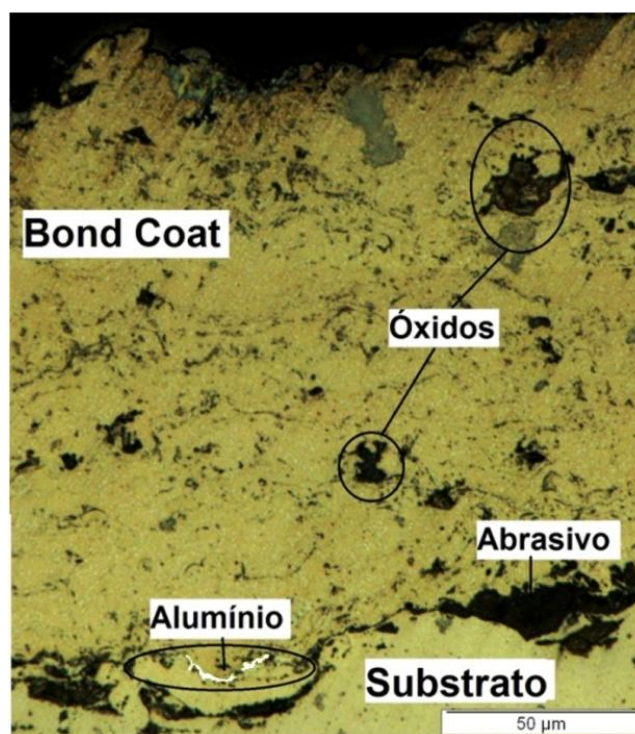


Figura 4.42- Amostra A1. (a) Ampliação 1000x por M.O.

STÖVER e FUNKE (1999) estudaram os mecanismos de difusão presentes em revestimentos TBC. Eles verificaram que de uma maneira geral, o Níquel do substrato difunde-se na camada de ligação e o Cromo e o Alumínio da camada de ligação difundem-se no substrato e na TGO conforme observado na Figura 4.43.

Assim o Alumínio presente no revestimento é consumido para formar a camada de Al_2O_3 na superfície (TGO) e tende a difundir no substrato, fazendo o teor de Alumínio presente no revestimento diminuir. Provavelmente por esse motivo, na interface do substrato foi encontrado Alumínio (Figura 4.42).

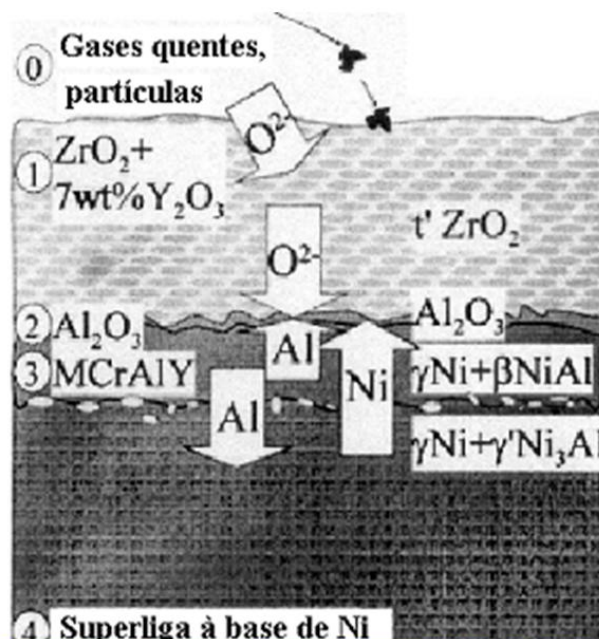


Figura 4.43- Mecanismos de difusão atuantes durante a operação de um TBC. Adaptado de STÖVER e FUNKE (1999).

A Figura 4.44(a) apresenta o MEV da seção transversal da amostra A1 e indica as regiões nas quais os elementos foram quantificados por EDS. A quantificação está presente na Tabela 4.18. As quantidades de Alumínio e Oxigênio presentes na superfície indicam a formação de óxido de Alumínio na região. YUAN *et al.* (2008) depositaram um revestimento similar e após ensaio de oxidação verificaram a formação dos óxidos Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ e $\alpha-Al_2O_3$, confirmando a formação de alumina na superfície.

Comparando-se a composição química do revestimento na região 2, com a composição química do pó na Tabela 3.2 pode-se perceber uma redução no teor de Alumínio (de 22% para 18,44%), fator justificado anteriormente na Figura 4.43, devido a difusão do mesmo do revestimento para o substrato seu consumo na formação da TGO. A composição do substrato praticamente não foi alterada, mostrando que o revestimento cumpriu o seu papel de proteger o substrato.

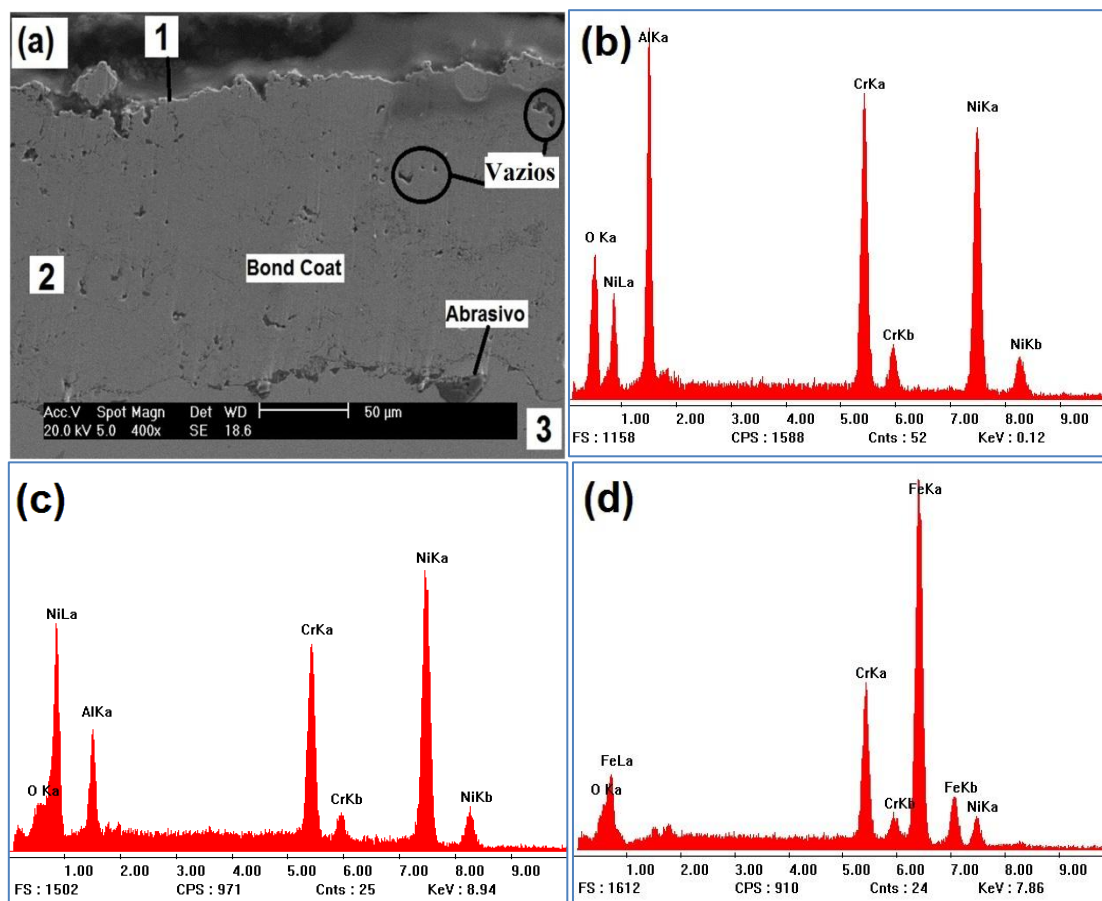


Figura 4.44- Amostra A1-(a) Seção Transversal. (b) EDS da Superfície, região 1 (topo). (c) EDS do Revestimento, região 2. (d) EDS do Substrato, região 3.

Tabela 4.18- Quantificação dos elementos presentes na amostra A1 referente à análise EDS indicada na Figura 4.45.

Porcentagem em Peso (%)			
Elementos	Superfície	Revestimento	Substrato
O	8,92	3,10	2,99
Cr	23,79	21,46	16,68
Fe	--	--	72,20
Ni	48,85	66,58	8,13
Al	18,44	8,86	--

A Figura 4.45 apresenta a seção transversal do revestimento depositado na amostra A2. No decorrer da interface entre o Substrato e o *Bond Coat* pode-se observar uma fina camada branca (a), a qual na análise de EDS foi identificada como Alumínio. Na superfície do revestimento da imagem realizada por MEV (b), é possível verificar uma camada de tonalidade cinza escura, a qual a análise dispersiva de elementos mostrou ser composta por Oxigênio e Alumínio. Esta camada é a TGO (TAMARIN, 2002).

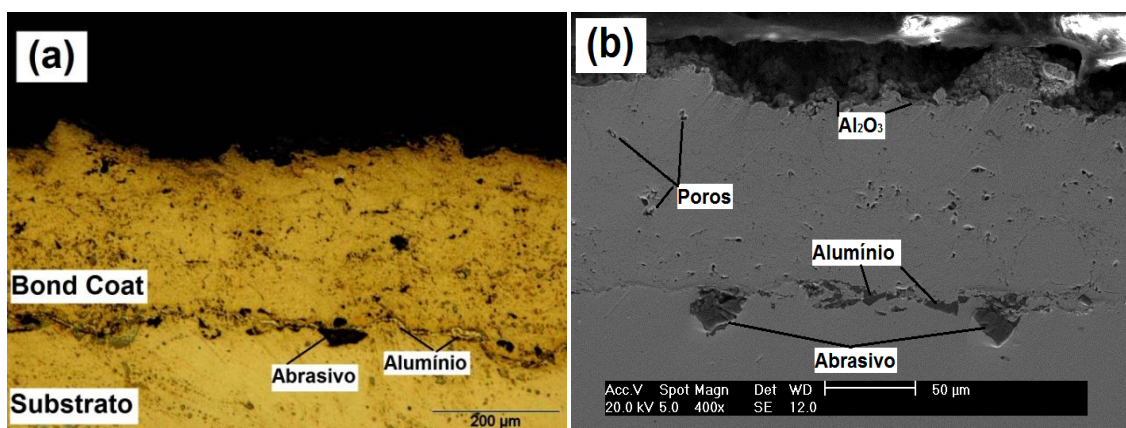


Figura 4.45-Amostra A2. (a) Ampliação 200x por M.O.(b) Imagem por MEV.

A superfície da amostra A2 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e a análise da composição química foi realizada por EDS. A composição da superfície em peso foi 14,95 de O, 32,05 de Al, 19,49 de Cr e 33,51 de Ni (Figura 4.46). A grande quantidade de Alumínio e Oxigênio na superfície sugere a formação de alumina, também encontrada na Figura 4.45 (b). Além da presença desses elementos foram encontrados Cr e Ni, provavelmente devido à oxidação desses elementos presentes no revestimento. Óxidos como Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 e NiO também podem se formar sobre a superfície após ensaios de oxidação em temperaturas próximas a 1000°C (YUAN *et al.*, 2008).

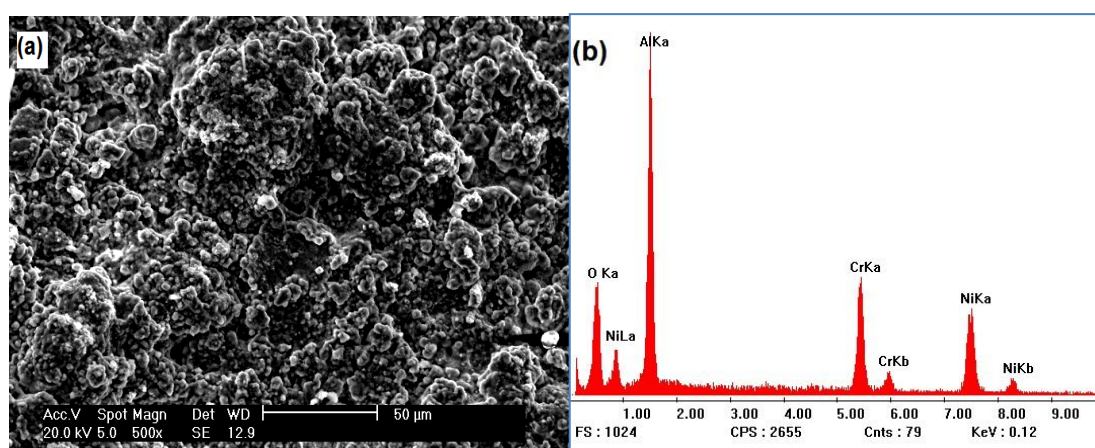


Figura 4.46- Amostra A2- (a)Superfície do Revestimento.(b) EDS da superfície.

A Figura 4.47 mostra a região na qual ocorreu a falha. Nesta imagem abaixo é possível observar que, apesar da trinca, não há sinal de oxidação no revestimento. Contudo o substrato, na interface com o *Bond Coat*, sofreu oxidação e nessa região ocorreu o deslocamento. A espessura média da camada depositada nessa região foi de $341,86 \mu\text{m}$, ou seja, a região com maior

espessura no revestimento. Esse pode ser o motivo da falha nessa região. Revestimentos muito espessos tendem a ter menor aderência com o substrato. Durante o ensaio de oxidação, o aumento de volume no substrato devido à expansão térmica, gera tensões no revestimento. Essas tensões podem levar a ruptura do revestimento. Com a trinca expondo o substrato às altas temperaturas e ao Oxigênio do ambiente ocorre a oxidação do mesmo na interface com o *Bond Coat*.

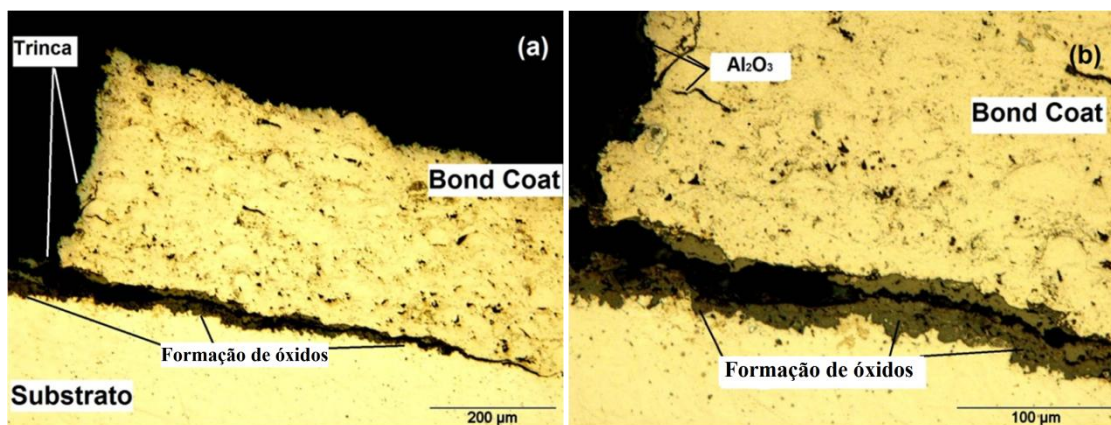


Figura 4.47-Amostra A2-Falha do Revestimento. (a)Ampliação 200x.(b) Ampliação 500x.

A mesma região foi analisada por MEV e EDS (Figura 4.48). A quantificação dos elementos está presente na Tabela 4.19. A análise quantitativa revelou que a região oxidada é predominantemente composta por óxidos de Ferro e Cromo (d), o que indica que a oxidação ocorreu no substrato e não no revestimento. A presença de silício provavelmente é devida à existência de resíduos de lixa que preencheram poros e vazios, e por este motivo, os valores semiquantitativos desse elemento não foram quantificados. Na Figura 4.48 b consta-se o EDS do substrato. Uma pequena quantidade de Oxigênio foi encontrada na análise. As quantidades de Cr e Ni não foram alteradas (vide Tabela 3.1). No revestimento também foi encontrado um pouco de Oxigênio, que provavelmente se deve a formação de alumina. A presença de Ítrio não foi detectada provavelmente devido a quantidade presente na liga estar abaixo de 1%.

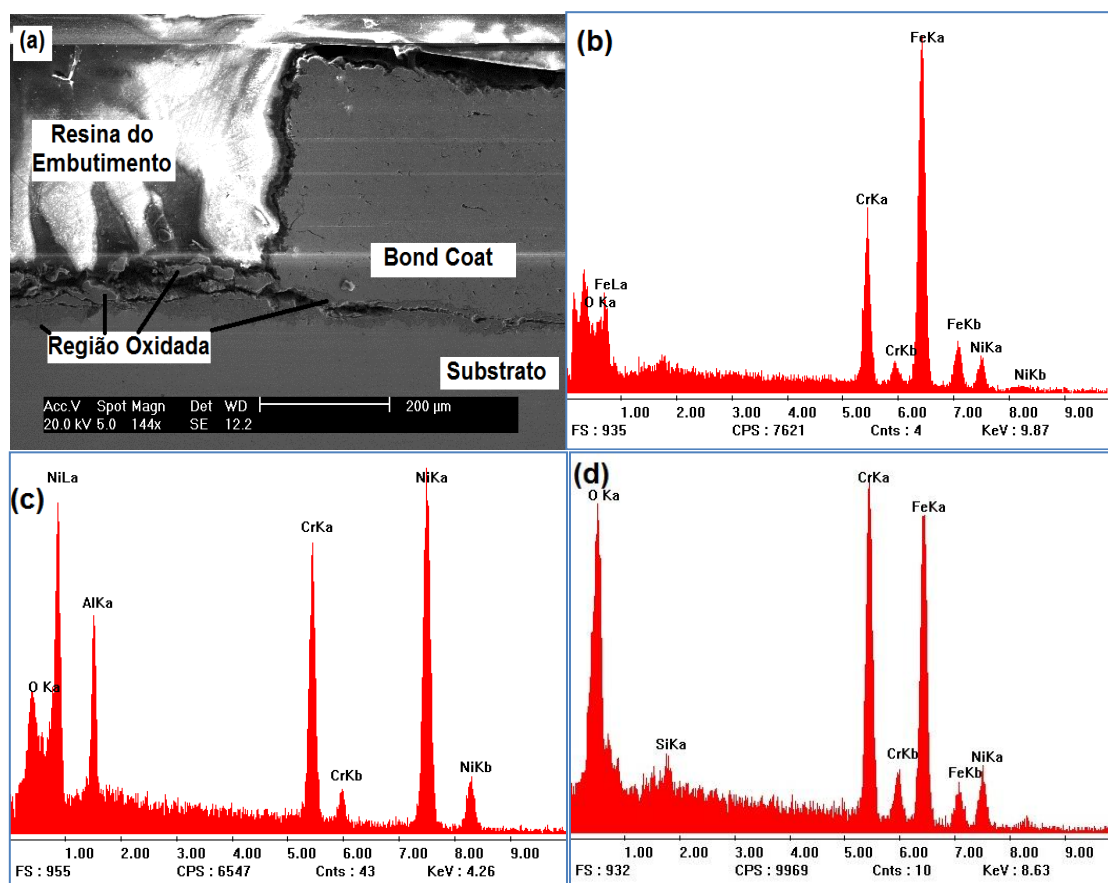


Figura 4.48- Amostra A2-(a) Falha do Revestimento. (b)EDS do Substrato.(c) EDS do Revestimento. (d) EDS da Região Oxidada

Tabela 4.19- Quantificação dos elementos presentes na amostra A2 referente à análise EDS indicada na Figura 4.50

Elementos	Região Oxidada	Substrato	Revestimento
O	16,21	4,53	5,65
Cr	28,93	17,43	21,56
Fe	44,59	69,46	--
Ni	10,27	8,58	62,14
Al	--	--	10,65

As amostras A1 e A2 testadas a 950°C apresentaram boa resistência à Oxidação Isotérmica. A amostra A1 praticamente não mostrou alteração nenhuma em sua composição química após os testes de Ciclagem Térmica, contudo houve um coalescimento das panquecas aspergidas e o revestimento apresentou-se bastante denso. Apesar da ocorrência de uma ruptura no revestimento A2, as análises microestruturais e de quantificação dos elementos não apontaram para uma oxidação do revestimento. As possíveis causas para essa falha podem ter sido a espessura elevada do revestimento na região, que ocasiona uma baixa aderência do *Bond Coat* com o substrato, juntamente com

as tensões geradas pela expansão volumétrica do substrato, levando a ruptura do revestimento e exposição do substrato à atmosfera oxidante (A.C.S.,2009).

As amostras A3, A4 e A5 foram testadas a 1150°C. Conforme a Tabela 3.13, o tempo de exposição da amostra A3 em forno foi de 4 horas. A Figura 4.49(a-d) apresenta a microestrutura da seção transversal da amostra da região na qual ocorreu a falha. Pode-se observar um *Bond Coat* homogêneo e com uma falha similar a que ocorreu na amostra A2. A Tabela 4.21 apresenta a composição química do revestimento. Uma pequena quantidade de Ferro, 3,48% foi encontrada no revestimento. Esse elemento pode ter sido difundido do substrato para o revestimento, ou mais provavelmente, ter sido conduzido durante o lixamento do substrato a um poro ou vazio presente no *Bond Coat*. O baixo teor de Oxigênio indica que não houve a oxidação do *Bond Coat*, o que leva a crer que a fratura na camada depositada ocorreu devido a tensões geradas durante o ensaio de oxidação. Planejava-se realizar uma análise por DRX nas áreas analisadas, mas devido as dimensões e morfologia do corpo de prova, o mesmo não pôde ser realizado.

A oxidação do substrato na interface com o *Bond Coat* foi a provável causa da ruptura do revestimento. Essa região concentrou uma grande quantidade de poros e nela pode ser vista três áreas de coloração distintas (c). Essas áreas foram definidas como ponto 1 (cinza escuro), ponto 2 (marrom) e ponto 3 (a mesma cor do substrato). Esses pontos foram analisados por EDS.

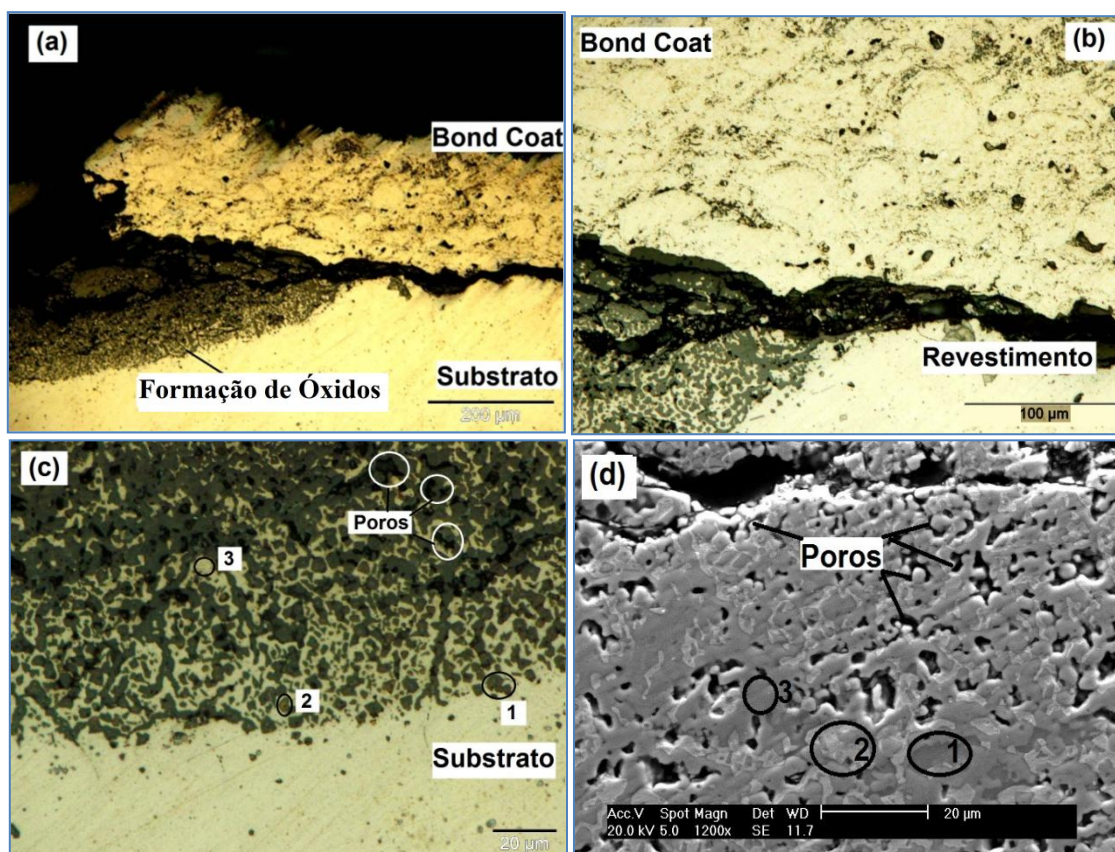


Figura 4.49- Amostra A3- Falha. (a) Ampliação 200x.(b) Ampliação 500x. (c) Ampliação 1000x, Microestrutura das regiões analisadas no EDS. (d) MEV com pontos analisados no EDS.

De acordo com a composição química do ponto 1 (Tabela 4.20 e Figura 4.50) é provável que tenha ocorrido a formação de óxidos de Ferro, Cromo e Níquel. Já no ponto 2, não há a presença de Níquel, indicando apenas a formação de óxido de Cromo e óxido de Ferro. Por fim a composição química do ponto 3 revelou a presença dos elementos Ferro, Cromo e Níquel e não foi encontrado Oxigênio. Devido aos óxidos formados serem frágeis, ocorreu o deslocamento do revestimento nessa área.

Tabela 4.20- Quantificação dos elementos presentes na amostra A3 .

Elementos	Revestimento	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
O	2,93	11,11	14,80	--
Cr	19,58	29,82	47,16	19,51
Fe	3,48	51,30	38,04	65,49
Ni	61,89	7,77	--	15,00
Al	12,12	--	--	--

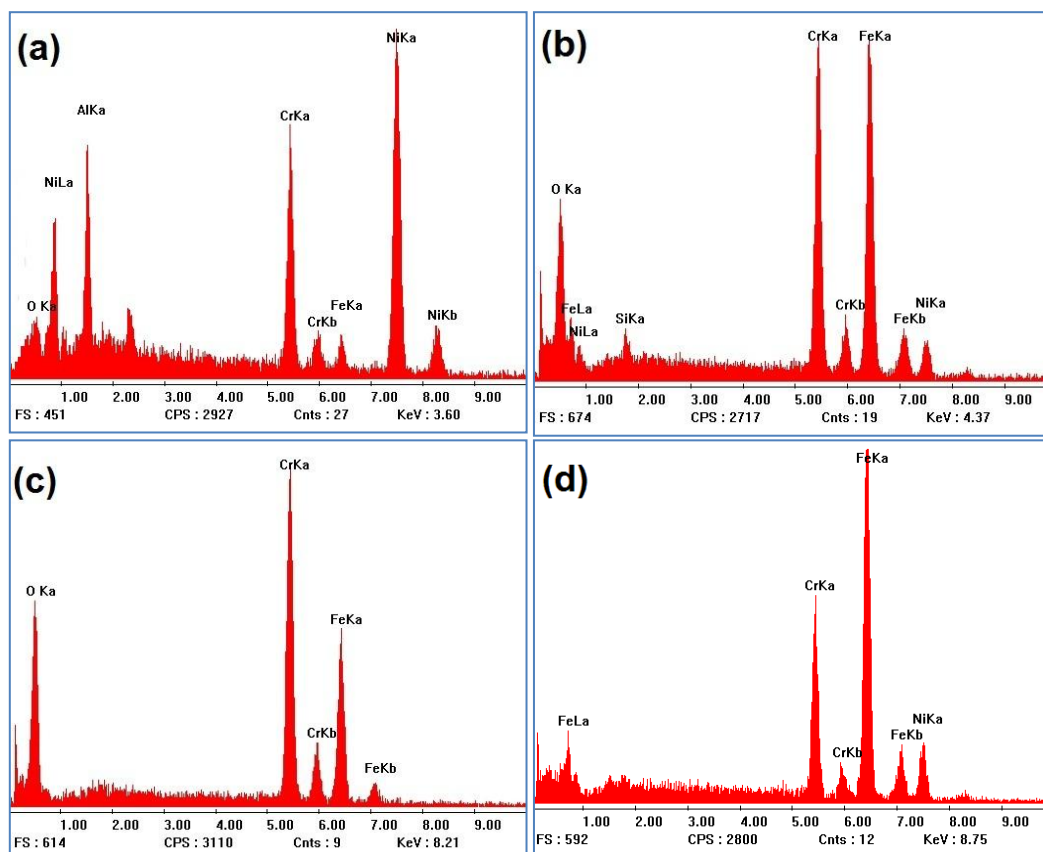


Figura 4.50- Amostra A3- Análise de EDS. (a) Revestimento. (b) Ponto 1- Figura 4.50. (c) Ponto 2- Figura 4.50. (d) Ponto 3- Figura 4.50.

Em toda a superfície do revestimento aconteceu a formação de uma fina camada, consoante apresentado na Figura 4.51(a). A análise EDS indica que essa camada é composta por alumina. A análise da superfície confirma a presença de grande quantidade de Alumínio e Oxigênio, isto se deve a formação de alumina. Além da presença destes elementos também foram encontrado, Ni, Cr e uma pequena quantidade de Y. Conforme anteriormente citado, além da formação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície, podem ocorrer a formação dos óxidos Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 e NiO durante exposição a temperaturas superiores a 1000°C (YUAN *et al.*, 2008). Essa camada homogênea pode ser a responsável pela preservação do *Bond Coat*, que mesmo depois de rompido, não sofreu oxidação.

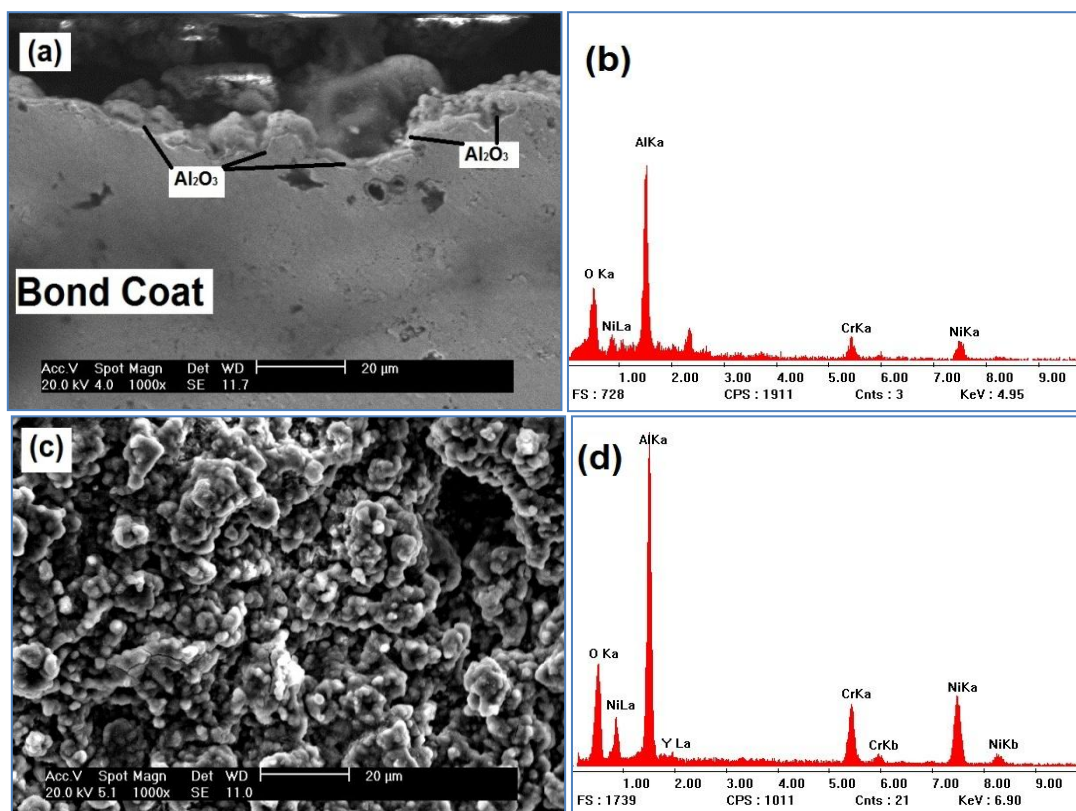


Figura 4.51- Amostra A3. (a) TGO em destaque- aumento de 1000x.(b) EDS da TGO.(c) Superfície da amostra A3.(d) EDS da superfície.

O revestimento da amostra A4 apresentou-se mais denso do que as amostras anteriores (Figura 4.52). Mesmo com uma ampliação de 500x em M.O e 300x em MEV, praticamente não foram encontrados nenhum poro ou vazio. Esses apenas foram encontrados em regiões próximas as trincas. Tal qual a amostra A3, sobre a superfície desse *Bond Coat* foi observada uma fina camada de óxido de Alumínio - a TGO. A Figura 4.52 (c) apresenta a vista da superfície do revestimento com um aumento de 300x. Nela podem ser observadas as panquecas que sofreram oxidação. A análise quantitativa evidencia também a formação de óxido de Alumínio, Cromo e Níquel.

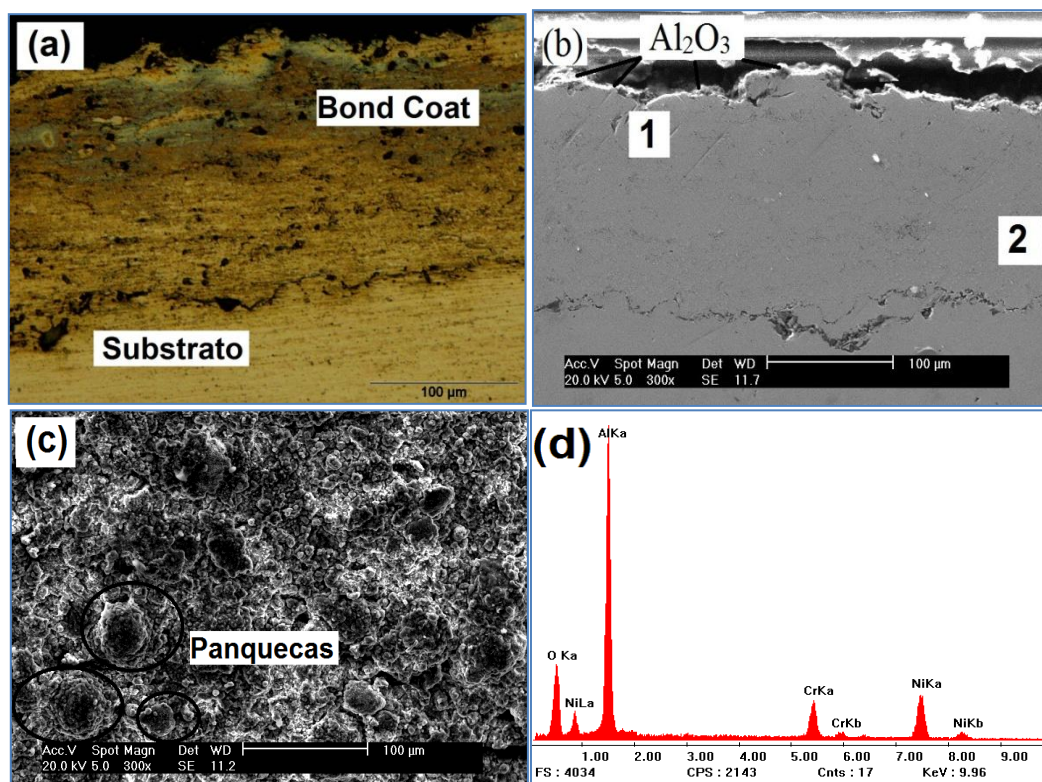


Figura 4.52-Amostra A4. (a) Ampliação 500x.(b) MEV com pontos analisados no EDS. (c) Superfície. (d) EDS da Superfície.

As Figuras 4.53 e 4.54 exibem a região na qual ocorreu a trinca do revestimento. Um interessante fenômeno ocorreu nessa região. Dentro da trinca houve um crescimento de óxidos que voltaram a fechar a trinca. Nos flancos do revestimento uma fina camada de óxido de Alumínio foi formada. A região oxidada na trinca é basicamente composta de dois óxidos, que estão representadas na Figura 4.54 (d), um óxido de tonalidade cinza (ponto 3) e outro de coloração esbranquiçada (ponto 4).

O primeiro é composto principalmente por Ni, Fe e Cr enquanto o óxido esbranquiçado é composto basicamente por óxidos de Fe e Al (Tabela 4.21). Pode-se notar pelas imagens abaixo que o óxido preencheu completamente a trinca e isso pode ser benéfico, pelo fato do óxido formado impedir a passagem de Oxigênio para o substrato, retardando ou mesmo impedindo que o substrato continue a oxidar.

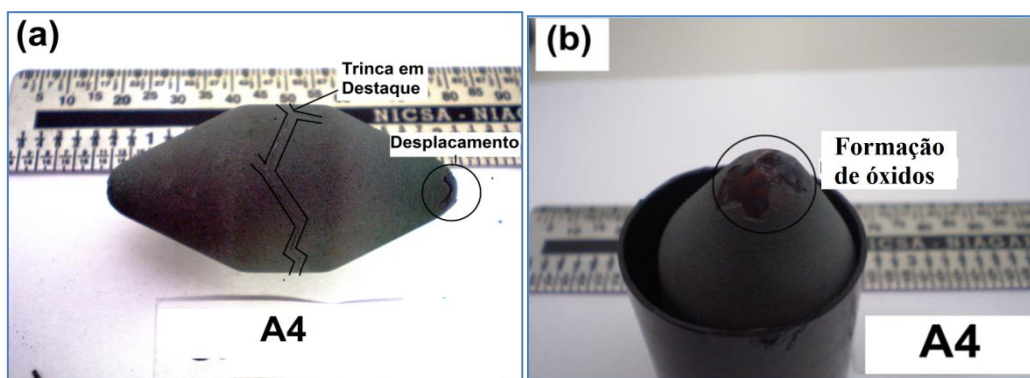


Figura 4.53- Amostra A4. (a) Trincas em destaque. (b) Desplacamento do *Bond Coat* e Oxidação da extremidade da amostra.

É importante destacar que os substratos utilizados nas pás de turbina são superligas a base de Níquel e não aço inoxidável austenítico. Essas superligas apresentam melhor estabilidade em altas temperaturas. Dessa forma, caso ocorra essa formação de óxidos, não haverá a formação de óxidos mistos de Ferro, mas basicamente óxidos mistos de Ni, Al e Cr, que são mais estáveis que os óxidos de Ferro.

Fato semelhante foi observado por CABET *et al.* (2011) ao estudar o efeito da Ciclagem Térmica na formação de trincas na liga Inconel 617. Após o surgimento da trinca um óxido rico em Cromo foi formado, preenchendo a trinca. Essa talvez seja a razão pela qual, que mesmo com trincas ao redor de todo o revestimento (Figura 4.54), não tenha ocorrido o deslocamento de uma grande área do *Bond Coat* como ocorreram nas amostras A2 e A3.

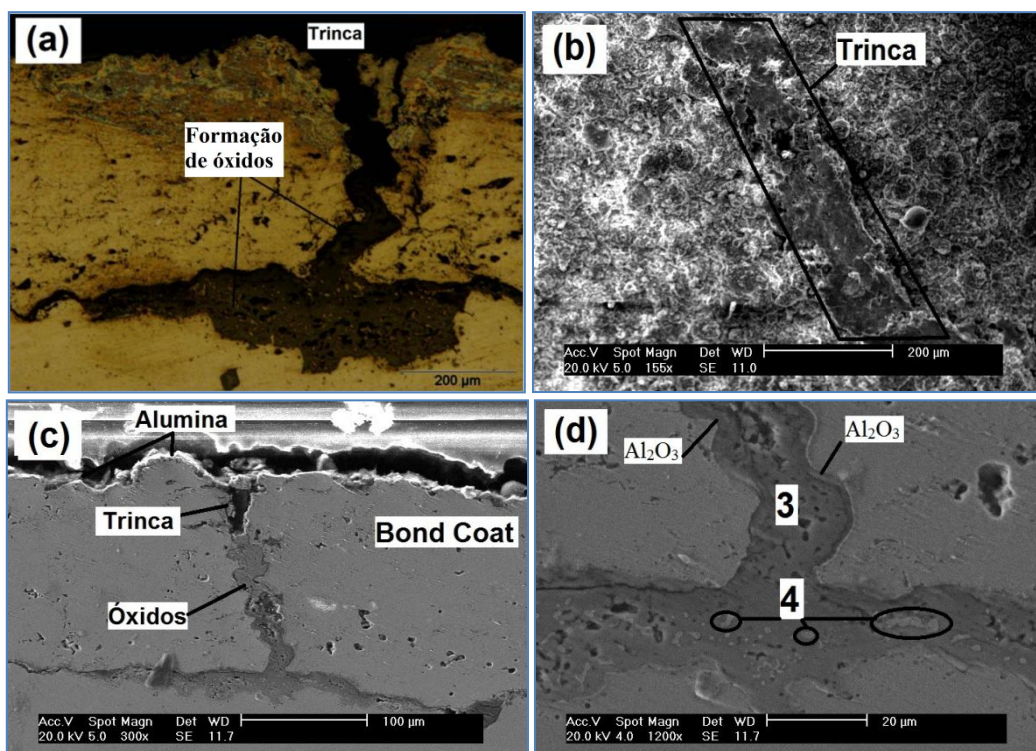


Figura 4.54-Amostra A4- Falha do Revestimento. (a) Ampliação 500x.(b) Vista Superior. (c) Trinca preenchida com óxido. (d) MEV com pontos analisados no EDS.

As composições químicas das duas regiões indicadas na Figura 4.52 (b) não apresentaram grande variação. A única diferença consistiu na aparição de uma pequena quantidade de Carbono no ponto 1. Esse Carbono provém do esmalte utilizado na peça durante o procedimento de corte. A composição química do ponto 3 revelou que o óxido que preencheu a trinca é um óxido misto composto principalmente por Ni, e em menores teores Fe, Cr e Al. O pequeno teor de Ferro provem do substrato. Contudo a análise do ponto 4 não mostrou a presença de Ni, mostrando que essa região é basicamente composta por óxidos de Fe e Al.

Tabela 4.21-Quantificação dos elementos presentes na amostra A4.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
O	4,87	4,85	9,16	20,6
Cr	20,54	20,66	6,02	3,06
Fe	--	--	12,68	44,81
Ni	64,38	64,76	68,63	--
Al	9,64	9,73	3,51	31,53
C	0,57	--	--	--

A amostra A5 foi testada por 16 horas à temperatura de 1150°C. Nota-se que comparando a imagem de MEV da Figura 4.55(b) com a da Figura 4.54(b) pode-se perceber que ocorreu um aumento na quantidade de vazios e poros para o maior tempo de exposição em forno.

A análise da composição química (Tabela 4.22) apresenta uma pequena quantidade de Ferro de 3,6 % presentes no *Bond Coat*. Assim como na amostra A3, a presença desse elemento provavelmente se deva que durante o lixamento, parte do Ferro presente no substrato seja desgarrado e conduzido através da lixa aos poros e vazios presentes no revestimento.

Diferentemente das amostras A3 e A4, que foram expostas por 4 horas ao ensaio de oxidação, a amostra A5 não apresentou nenhuma trinca ou oxidação no revestimento. A composição química do substrato mostra um alto teor de Alumínio 20,12%, o que mostra que conforme indicado na Figura 4.43, o Alumínio presente no revestimento se difundiu no substrato. Além do Alumínio, o Níquel se difundiu no substrato e os aumentos dos teores destes elementos no substrato, causaram uma diminuição no teor de Ferro.

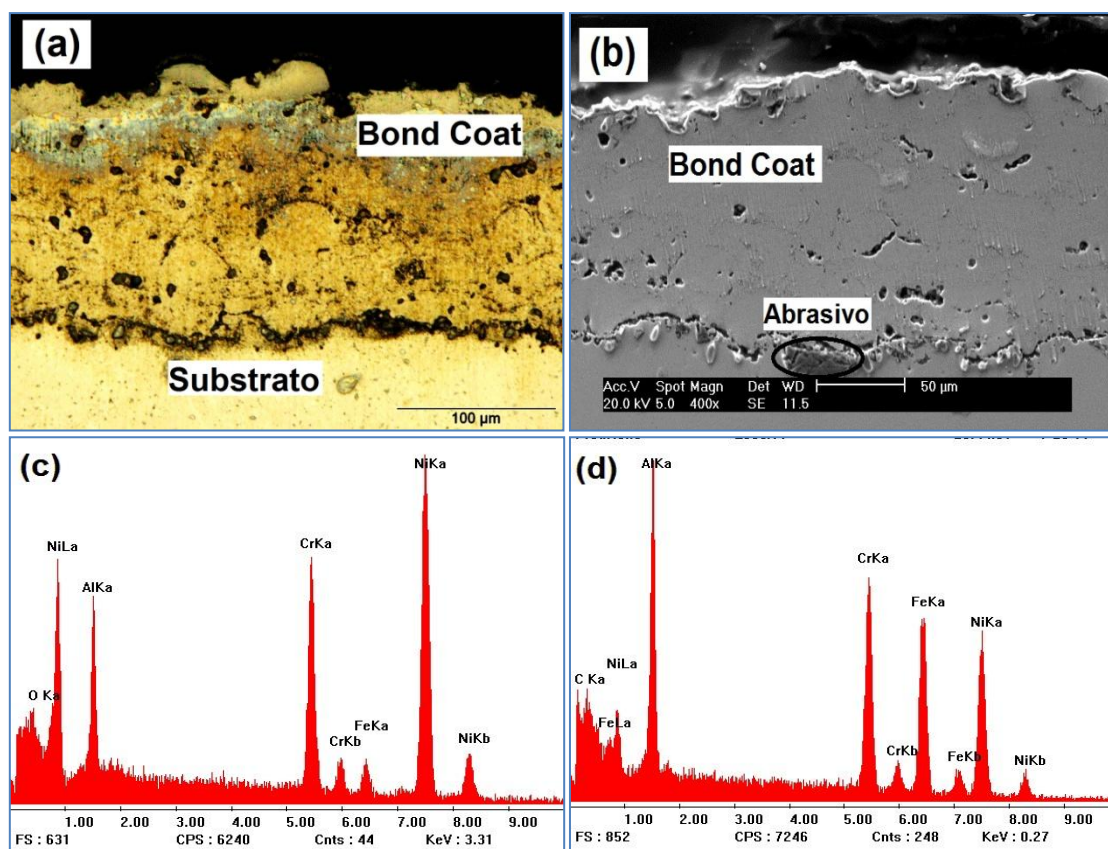


Figura 4.55-Amostra A5. (a) Ampliação 500x. (b) MEV da Seção Transversal. (c) EDS do revestimento. (d) EDS do Substrato.

A camada de óxido termicamente crescida (TGO) foi mais evidente para esta amostra (Figura 4.56). A literatura indica que o crescimento da camada segue um comportamento parabólico (PENG et. al, 2011; BIRKS et, al, 2006), portanto, já era esperado que para 16 horas a camada TGO apresentasse uma espessura maior. A grande quantidade de Alumínio (37,54%) e Oxigênio (29,21%) possibilita inferir a formação de alumina e outros óxidos a base de Níquel e Cromo. A presença de carbono é devida ao esmalte utilizado no procedimento de corte das amostras.

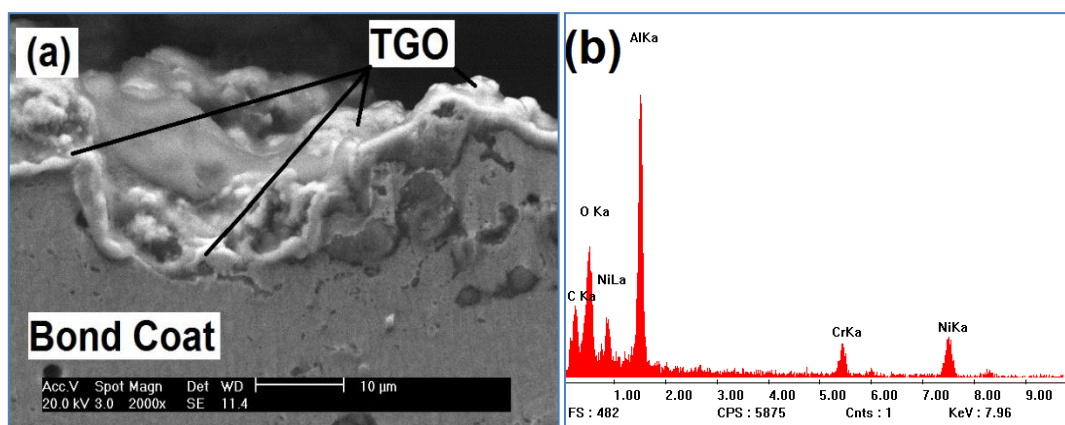


Figura 4.56-Amostra A5. (a) Vista da TGO- Ampliação 1000X.(b) EDS da TGO.

Na análise superior da superfície (Figura 4.57) verifica-se a presença de uma estrutura lamelar, isto é, as panquecas sobre a superfície. A composição química condiz com a composição da TGO, o que infere à formação dos mesmos óxidos.

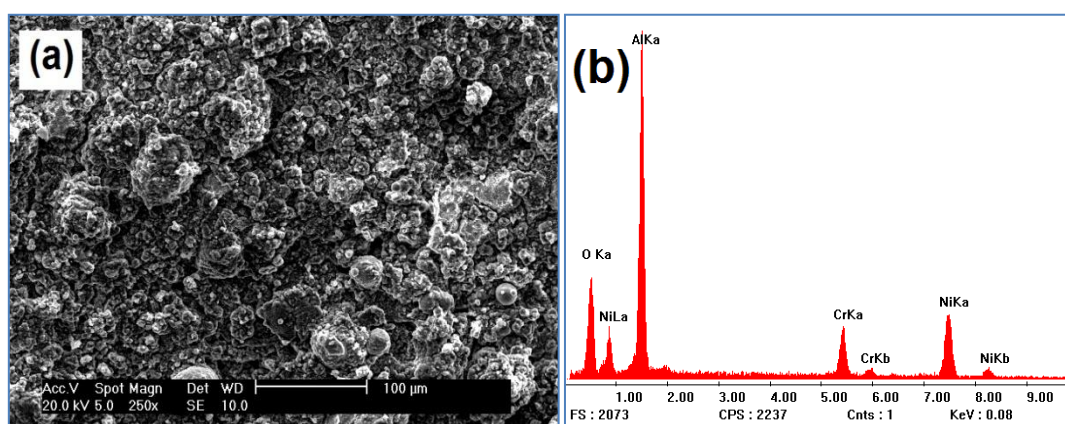


Figura 4.57-Amostra A5. (a) Vista da superfície.(b) EDS da superfície.

Tabela 4.22-Quantificação dos elementos presentes na amostra A5.

Elementos	Revestimento	Substrato	TGO
O	3,70	--	29,21
Cr	20,31	20,12	9,13
Fe	3,60	26,70	--
Ni	62,26	33,67	22,79
Al	10,13	19,00	37,54
C	--	0,51	1,33

4.4.2. REVESTIMENTOS *BOND COAT* 4008 NS

Após os testes de oxidação, as amostras foram cortadas e sua seção transversal e superfície foram analisadas por Microscopia Óptica e MEV com EDS. Durante a análise, as espessuras dos revestimentos foram medidas. Os valores se encontram na Tabela 4.23. As duas amostras obtiveram espessuras entre 150 e 250 μm , conforme esperado.

Tabela 4.23-Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica.

Ligas	Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
4008 NS	B1	177,10	6,62
	B2	218,89	15,22

Ambas as amostras nas quais a liga 4008NS foi depositada apresentaram aspectos similares após o ensaio de oxidação. A espessura destes revestimentos esteve dentro da faixa de 150 a 300 μm . Nessas amostras foi formado um óxido de coloração verde cobrindo toda a superfície, como pode ser observado na Figura 4.58.

Pela análise de EDS pode-se identificar que a composição química desse óxido é composta por Níquel e Oxigênio. SINGH et. al (2011) ao depositarem uma liga Ni-20Cr em diferentes substratos de superliga de Níquel e submetê-los a ensaio de oxidação cíclica a 900°C, encontraram a formação desse óxido esverdeado e o identificaram como NiO.

As amostras B1 e B2 apresentaram revestimentos ainda mais densos que as amostras A1-A5. Nas análises de M.O e MEV tornou-se difícil visualizar a interface entre o *Bond Coat* e Substrato. A separação entre o *Bond Coat* e o

substrato só foi visualizada devido ao grande número de vazios gerados nessa região pelo efeito Kirkendall.

Fato semelhante foi observado por HUANG et. al (2006). Eles depositaram ligas NiAl (50:50) sobre substratos de Inconel 600 e as induziram a ciclagem térmica à 1100°C. Após 100 ciclos verificaram um grande número de vazios na interface do *Bond Coat* com o Substrato. O aumento excessivo de vazios e o coalescimento/difusão de poros na interface do revestimento pode prejudicar a aderência do revestimento, fazendo o *Bond Coat* destacar-se do substrato (REDDY et. al,2007).

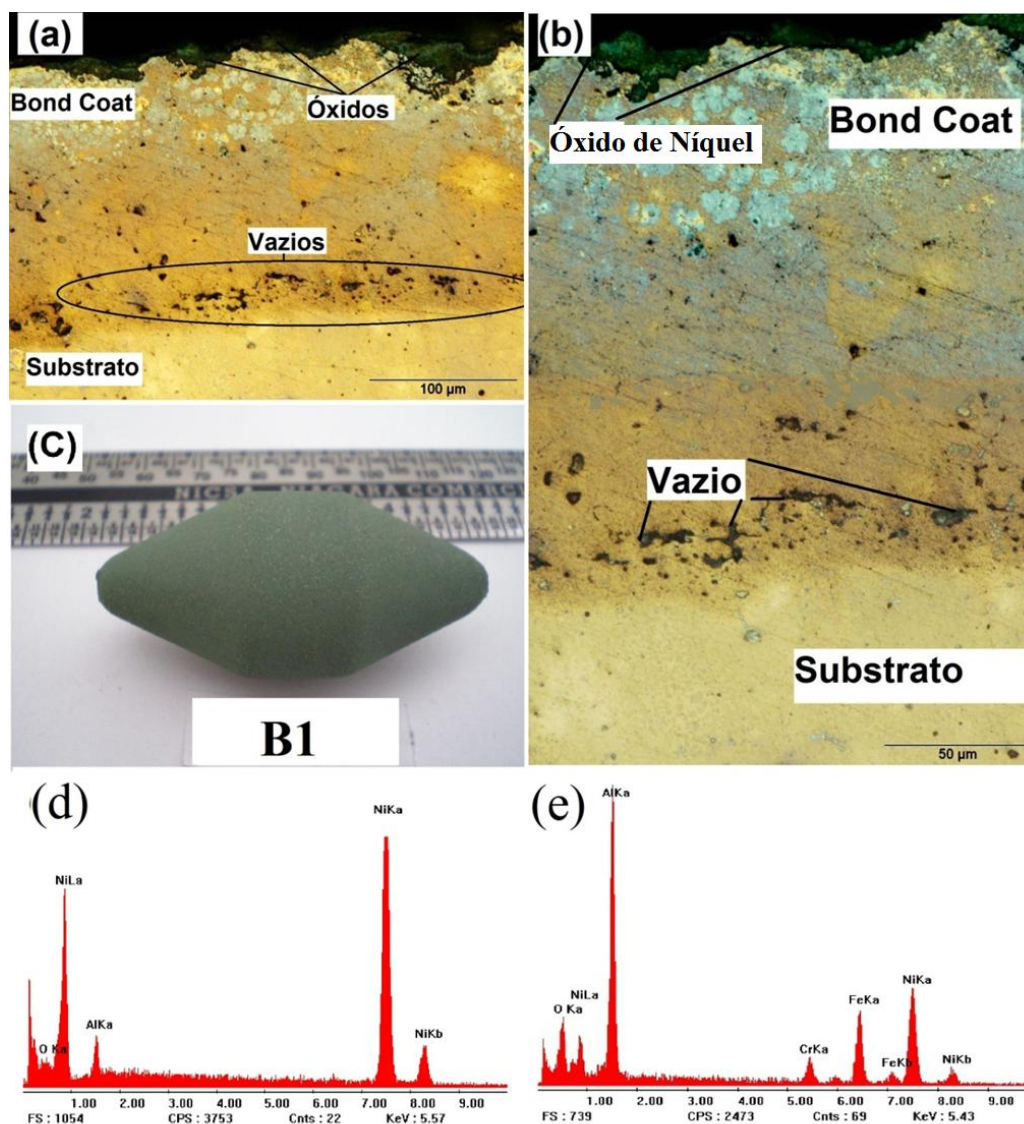


Figura 4.58- Amostra B1. (a) Ampliação 500x.(b) Ampliação 1000x. (c) Após Teste de oxidação (d) EDS do revestimento. (e) EDS do Substrato.

As quantificações dos elementos presentes no revestimento e no substrato são apresentadas na Figura 4.58 (d-e) e na Tabela 4.24. Pode-se observar que a composição química do *Bond Coat* permaneceu quase

inalterada. A liga Diamalloy 4008NS é composta de 95% Ni e 5% Al. Após a deposição a composição encontrada foi de 92,27% Ni, 5,09% Al e 2,64% O.

Como parte do Níquel oxida-se durante a metalização, na quantificação de elementos surgiu um pequeno teor de Oxigênio (2,64%) e o teor de Níquel decresceu de 95% para 92,27%. TREVISANI *et al.* (2011) ao depositarem a mesma liga pelo processo Flame Spray, verificaram por análise DRX que os óxidos formados no revestimento após a deposição são NiO. A composição do Substrato foi tomada num ponto imediatamente abaixo da interface BC/Substrato. Nessa região houve a difusão de muitos elementos.

Pôde-se observar uma elevada quantidade de Alumínio e Níquel no substrato, difundida do *Bond Coat*, a qual foi responsável pela diminuição do teor de Ferro (apenas 18,08%). Nos pontos mais afastados da interface os teores de Níquel e Alumínio diminuíram e o de Ferro aumentou, mostrando que provavelmente ocorreu a difusão destes elementos.

Tabela 4.24- Quantificação dos elementos presentes na amostra B1.

Elementos	Revestimento	Substrato	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
O	2,64	8,6	4,40	7,51	11,23	11,18
Ni	92,27	38,26	94,91	71,71	77,24	88,82
Al	5,09	30,72	0,69	20,78	11,53	--
Cr	--	4,34	--	--	--	--
Fe	--	18,08	--	--	--	--

Na superfície do *Bond Coat* foram encontradas duas estruturas distintas (Figura 4.59). Aparentemente são duas camadas de óxidos sobrepostas (b). Uma camada superior de coloração cinza clara/branca (ponto 1) e uma camada inferior de coloração escura (ponto 2), dentro do poro na região 2. A análise do ponto 1 revelou que essa camada é composta por óxido de Níquel (94,91% de Ni e 4,40% de O), enquanto o ponto 2 é composto por Ni(71,71%), Al(20,78%) e O(7,51%), provavelmente uma mistura de NiO e Al₂O₃.

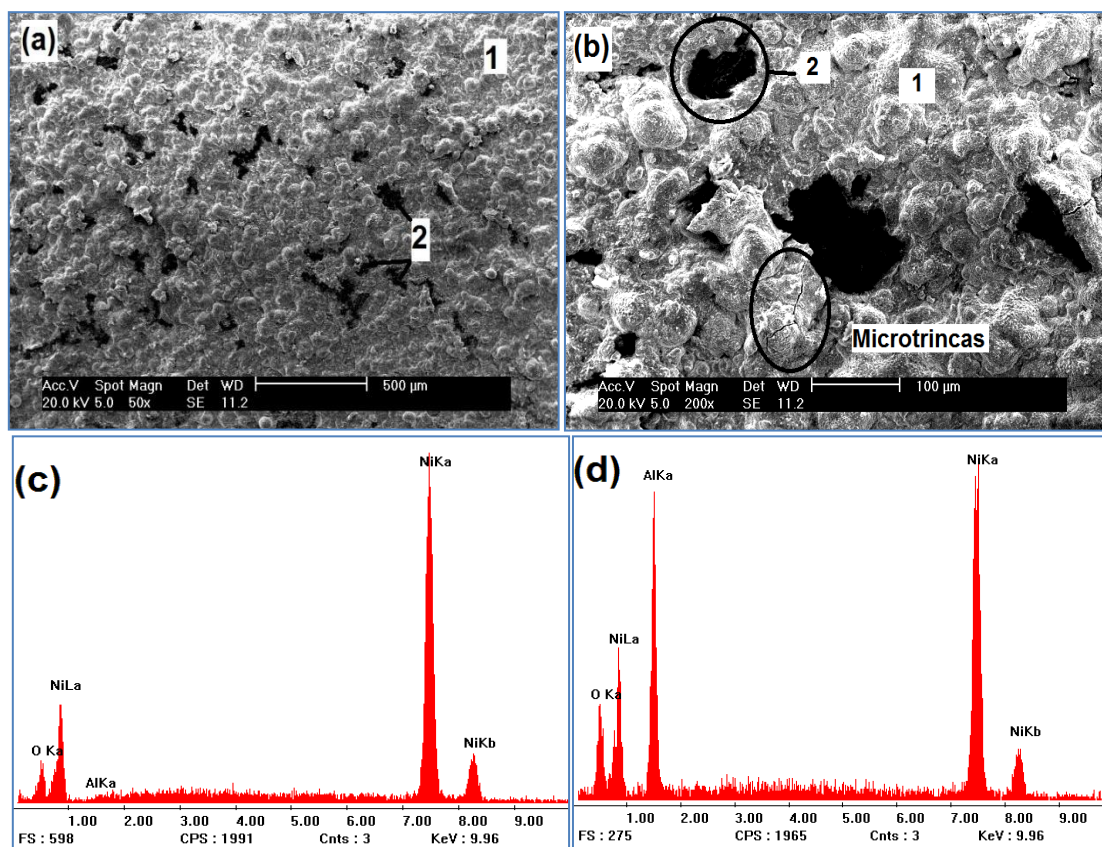


Figura 4.59- Amostra B1. (a) Superfície do Revestimento(50x). (b) Superfície do Revestimento(200x). (c) EDS do ponto 1. (d) EDS do ponto 2.

Na seção transversal do revestimento apresentada na Figura 4.60 é possível observar ao TGO que contorna a superfície do revestimento e sobre ela uma camada de óxido composta por duas colorações distintas. Assim como na vista da superfície o óxido de coloração mais clara (ponto 3) é óxido de Níquel (88,82% Ni e 11,18% O) e o óxido de coloração cinza é uma mistura de óxidos de Alumínio e Níquel. A Figura 4.61 apresenta a composição química por EDS das imagens da Figura 4.60.

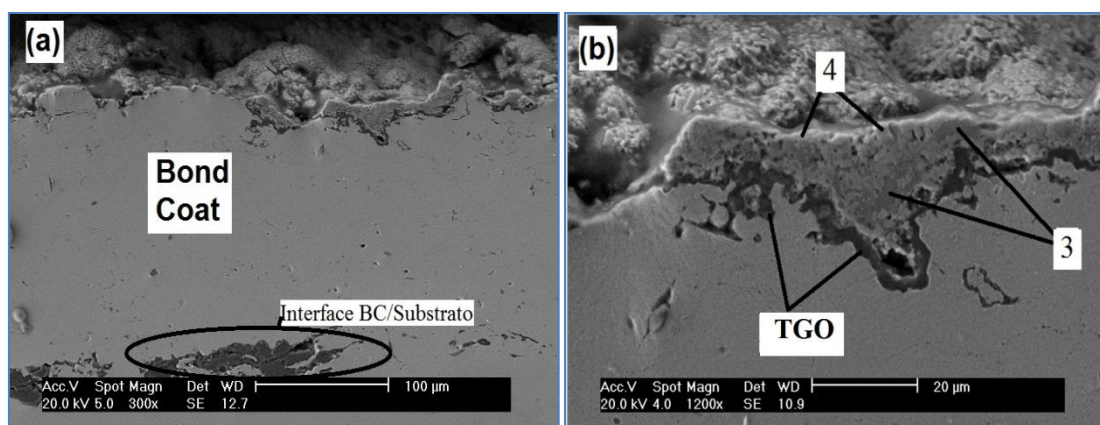


Figura 4.60 - Amostra B1. (a) Seção transversal(50x). (b) TGO, Ampliação 1200x

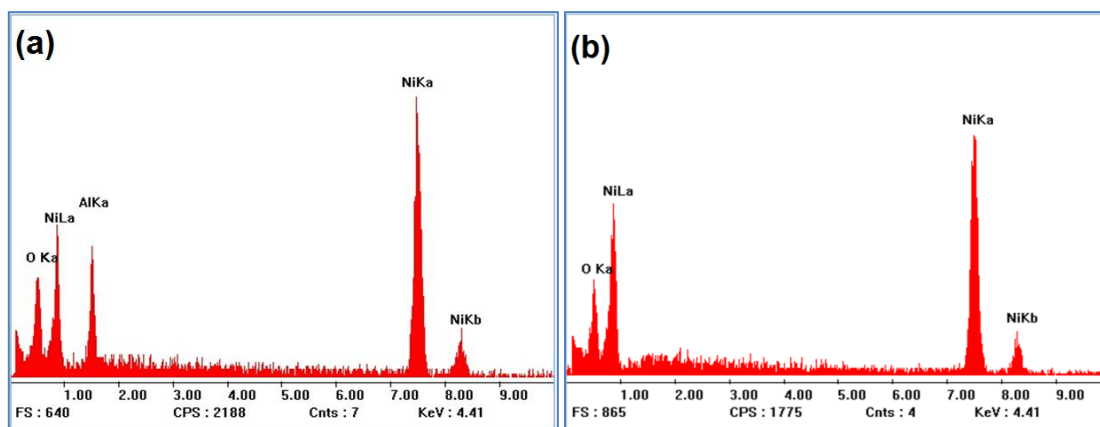


Figura 4.61- Amostra B1. (a) Seção transversal(50x). (b) TGO, Ampliação 1200x. (c) EDS do ponto 3. (d) EDS do ponto 4.

Comparando-se a amostra B2 com a amostra B1, pode-se perceber visivelmente que na amostra B2 a presença de vazios na interface com o substrato é mais evidente (Figura 4.62). Além disso, a camada de óxido na superfície foi mais espessa. A análise quantitativa dessa camada mostrou que ela é composta por 75,71 % de Níquel, 15,98% de Oxigênio e 8,91% de Alumínio. TAMARIN (2002) identificou por análise de DRX que os óxidos formados para ligas de NiAl em testes de Oxidação Isotérmica a 1000°C são NiO, Al_2O_3 e NiAl_2O_4 .

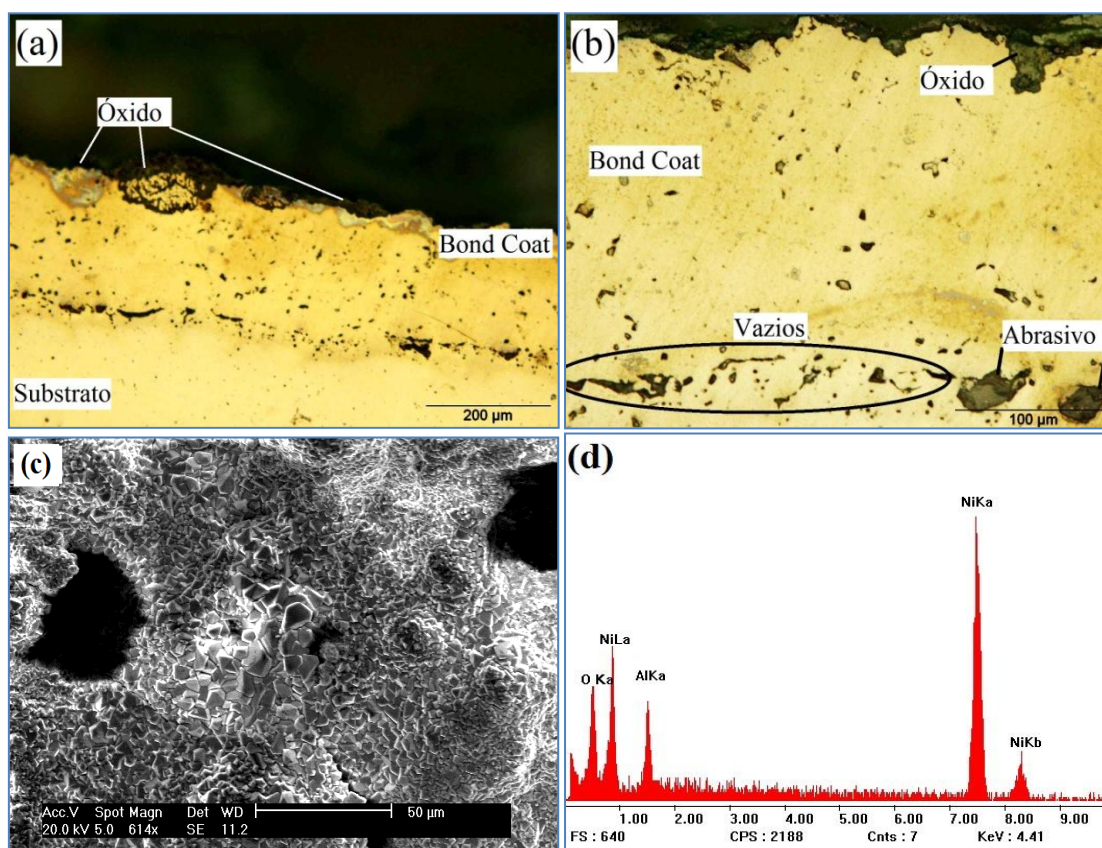


Figura 4.62- Amostra B2. (a) Ampliação 200x. (b) Ampliação 500x. (c) Superfície do Revestimento (d) EDS do revestimento.

Na Figura 4.63 é possível observar a fina camada de TGO, formando uma linha contínua entre o *Bond Coat* e os óxidos de Níquel e Alumínio presente na superfície.

A composição química do revestimento demonstra que não houve oxidação no interior da camada depositada (Tabela 4.25), pois não foi encontrada a presença de Oxigênio. Na superfície do revestimento foram encontrados óxidos desprendidos, a análise desses óxidos mostrou que estes são compostos por Ni e O. Isto permite deduzir que são óxidos frágeis de Níquel que se desprenderam durante o embutimento a frio.

Tabela 4.25- Quantificação dos elementos presentes na amostra B2.

Elementos	Revestimento	Substrato	Óxido
O	--	6,78	15,98
Ni	93,42	36,38	75,71
Al	6,58	--	8,31
Cr	--	10,58	--
Fe	--	46,26	--

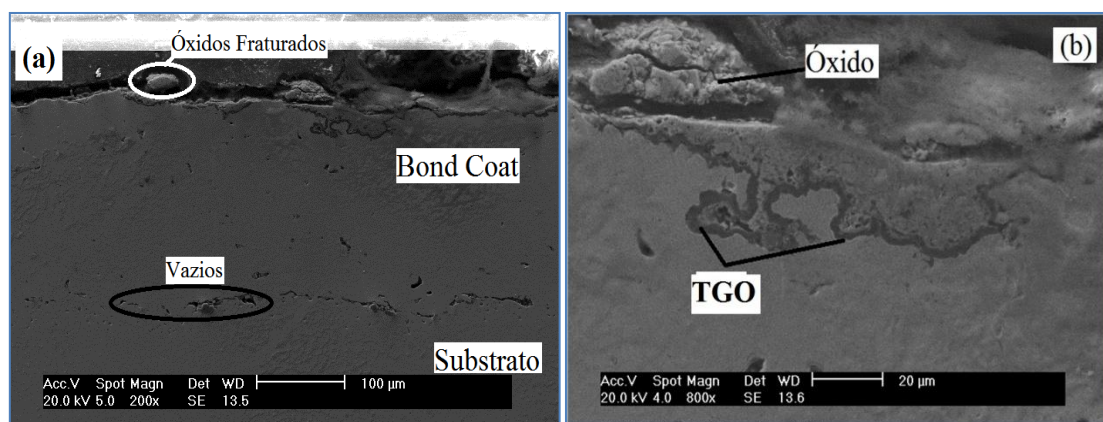


Figura 4.63- Amostra B2. (a) Seção transversal(200x).(b) TGO, Ampliação 800x.

Os testes de Oxidação Isotérmica para a liga 4008NS mostraram que tanto para 4 horas como para 16 horas os revestimentos protegeram o substrato, sem apresentar nenhuma falha. Uma grande quantidade de óxidos de Níquel foi formada na superfície dos *Bond Coat*, deixando-os com uma coloração esverdeada.

Apesar de este revestimento ter protegido o substrato ele apresentou uma grande desvantagem em relação ao *Bond Coat* NI-343. Acima da camada protetora de alumina (TGO) ocorreu a formação de óxidos de Níquel. Esses óxidos são frágeis, deslocando-se facilmente da superfície, são menos

estáveis e apresentam uma maior taxa de crescimento do que a Al_2O_3 (STOTT, 1987). Podem-se notar na Figura 4.63 óxidos que se destacaram da superfície durante o embutimento a frio da amostra. Como em revestimentos TBC, acima do *Bond Coat* é depositado um revestimento cerâmico, essa camada de óxidos de Níquel pode ocasionar a falha do revestimento.

MA e SCHOENUNG (2011) relatam que conforme o Alumínio do *Bond Coat* é consumido, a TGO começa a ficar termodinamicamente instável devido a formação de outros óxidos mistos além da Al_2O_3 como NiO e NiAl_2O_4 que levam a falha do TBC. Esses óxidos são prejudiciais, pois possuem uma alta taxa de crescimento. O aumento de volume na TGO gera tensões entre o *Bond Coat* e o revestimento cerâmico, o que pode levar a falha prematura do TBC.

4.4.3. REVESTIMENTOS *BOND COAT* A365-2

Após os testes de oxidação, as amostras foram cortadas e sua seção transversal e superfície foram analisadas por Microscopia Óptica e MEV com EDS. Durante a análise, as espessuras dos revestimentos foram medidas. Os Valores se encontram na Tabela 4.26.

Tabela 4.26-Espessura média dos Revestimentos após Ensaio de Oxidação Isotérmica

Ligas	Amostra	Espessura (μm)	Desvio Padrão
A365-2	C1	152,85	14,78
	C2	52,07	9,69

As amostras C1 e C2 foram depositadas pelo processo *Plasma Spray*. Como já foi dito, o controle de espessura para esse processo foi mais difícil. O processo APS é um processo de maior energia térmica. As maiores temperaturas envolvidas, fazem com que o revestimento tenha uma maior expansão volumétrica logo após a deposição.

O controle de espessura foi realizado utilizando micrômetro para medir as espessuras das amostras após as deposições. Quando a espessura atingia 250 μm , a deposição estava concluída. Contudo com as peças ainda estavam quentes, o volume medido foi mascarado pela expansão volumétrica dos revestimentos, e assim que as peças alcançaram a temperatura ambiente houve uma redução na espessura.

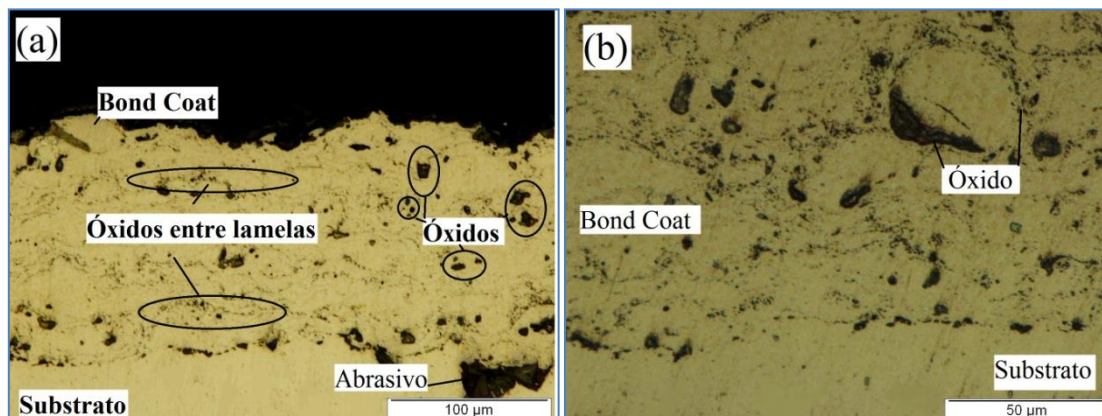


Figura 4.64-Amostra C1. (a) Seção transversal(500x).(b) Ampliação 1000x.

A amostra C1 apresentou uma maior quantidade de inclusões de óxidos no revestimento do que as amostras A e B. Apesar do revestimento ser bastante denso, é possível observar algumas panquecas coalescidas, como na Figura 4.64(a) onde estão destacadas “linhas de óxidos” que separam as lamelas do revestimento e na (b) onde os óxidos em destaque contornam a panqueca.

Após 4 horas o revestimento não apresentou nenhuma falha aparente. Não houve o surgimento de trincas nem descolamento do *Bond Coat* (Figura 4.65). As quantificações dos elementos presentes foram tomados em 3 pontos e apresentadas na Tabela 4.27, na qual o ponto 1 representa o *Bond Coat*, o ponto 2 a interface BC/ Substrato e o ponto 3 o substrato.

Na composição do revestimento apresentada na Tabela 4.27 não foi encontrado presença significativa de Oxigênio e não houve diferença significativa com a composição do pó apresentada na Tabela 3.2.

Na interface do revestimento não há a presença de Cobalto, o teor de Níquel nesse ponto é maior que os teores presentes tanto no *Bond Coat* quanto no Substrato, o que infere que houve a difusão de Níquel para essa região.

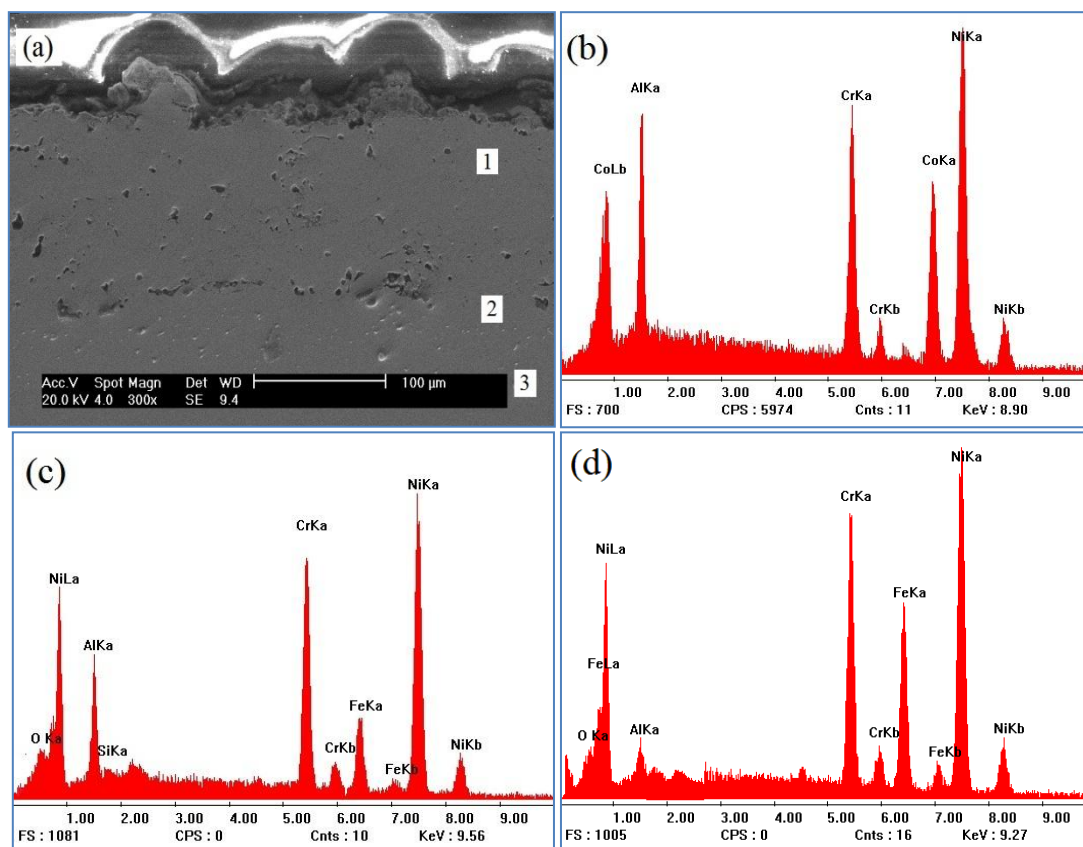


Figura 4.65- Amostra C1. (a) Seção transversal (300x). (b) EDS do ponto 1. (c) EDS do ponto 2. (d) EDS do ponto 3.

O ponto 3 confirma a difusão de Alumínio, Níquel e Cromo vindos do revestimento para o substrato mostrando um aumento no teor desses elementos, e a consequente diminuição no teor de Ferro, indicando que parte desse elemento difundiu-se na zona da interface. O teor de oxigênio foi muito baixo, não indicando que tenha ocorrido a oxidação do substrato.

Tabela 4.27- Quantificação dos elementos presentes na amostra C1.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
O	--	3,01	3,07
Ni	49,15	56,87	56,22
Al	11,37	8,32	2,33
Cr	15,94	21,61	19,49
Fe	--	10,19	18,89
Co	23,54	--	--

Embora a TGO não tenha sido perceptível nas imagens da seção transversal, a composição química apresentada na Tabela 4.27 indica que pode ter havido a formação de óxidos de Alumínio e, em menor quantidade

óxidos mistos, de Níquel, Cromo e Alumínio. Não foi encontrado Cobalto na superfície (Figura 4.66). SWADYBA et. al (2007) depositaram a mesma liga pelo processo *Plasma Spray* e a submeteram a ensaio de oxidação cíclica a 1100°C. Verificando, acima da camada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a presença de óxidos como $\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$.

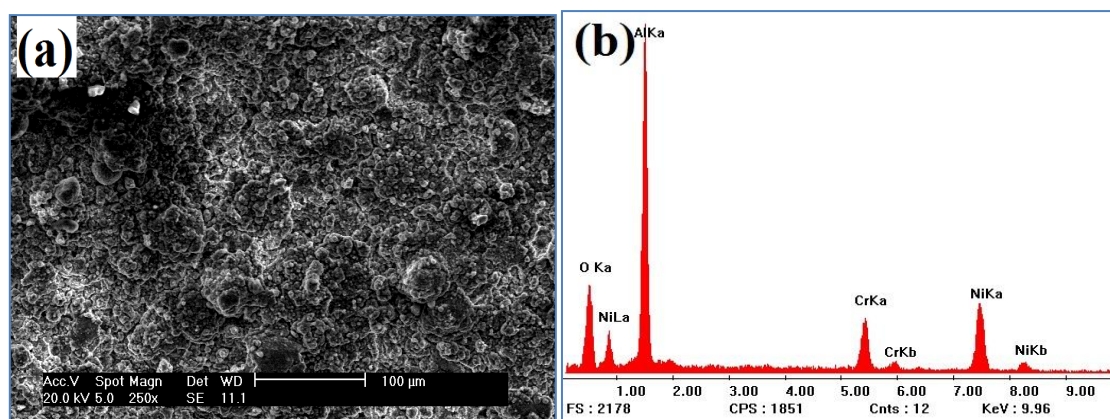


Figura 4.66- Amostra C1. (a) Superfície(250x).(b) EDS da superfície.

A amostra C2, ao contrário da C1 ficou bastante degradada após o ensaio de oxidação. O substrato sofreu oxidação, causando o deslocamento de revestimento em diversos pontos da amostra (Figura 4.67(a-d)).

Os óxidos formados no substrato foram predominantemente óxidos de Ferro e Cromo, enquanto na superfície do revestimento ocorreu a formação principalmente de óxido de ferro (Figura 4.67 (c)). Esse óxido se apresentou frágil e durante o embutimento, em diversos pontos ocorreu o deslocamento desse óxido (Figura 4.67 (a-b)). A grande oxidação da amostra foi influenciada pela baixa espessura do revestimento, apenas 52,07μm, muito inferior aos 250 μm esperados.

Na superfície da amostra apareceram várias protuberâncias que se formaram durante o processo de oxidação. Essas protuberâncias surgiram sobre o revestimento e apresentaram uma estrutura globular.

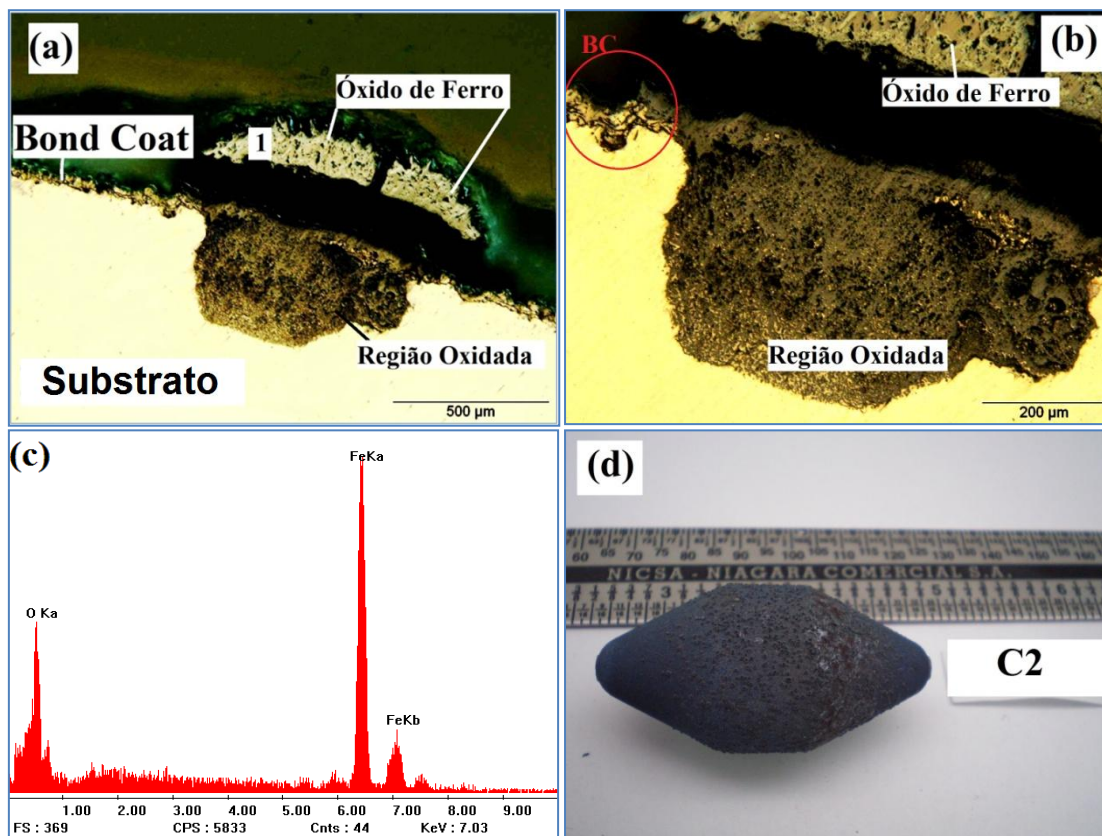


Figura 4.67- Amostra C2- Seção transversal. (a) Ampliação 100x.(b) Ampliação 200x. (c) EDS do ponto 1. (d) Amostra B2 após ensaio de oxidação.

Na Figura 4.68 (d) é apresentado o EDS da superfície dessa estrutura, confirmando a presença de um óxido de Ferro (88,77% Fe e 11,23% O). Na Figura 4.68 (c) é possível visualizar a seção transversal desse óxido. Logo abaixo da superfície desse óxido de Ferro, existe uma camada homogênea cinza (ponto 2) composta, consoante Tabela 4.27, por óxidos mistos de Ferro, Níquel, Alumínio e Cromo.

Abaixo dessa camada há uma estrutura similar ao *Bond Coat*, composta por duas fases diferentes, uma fase de coloração cinza escura (ponto 3) e outra de coloração cinza clara (ponto 4). Pela composição do ponto 3 é provável que este óxido seja um óxido de Alumínio. Já o ponto 4 contém a presença de Ni, Cr, Al, O e Fe e não contém Cobalto.

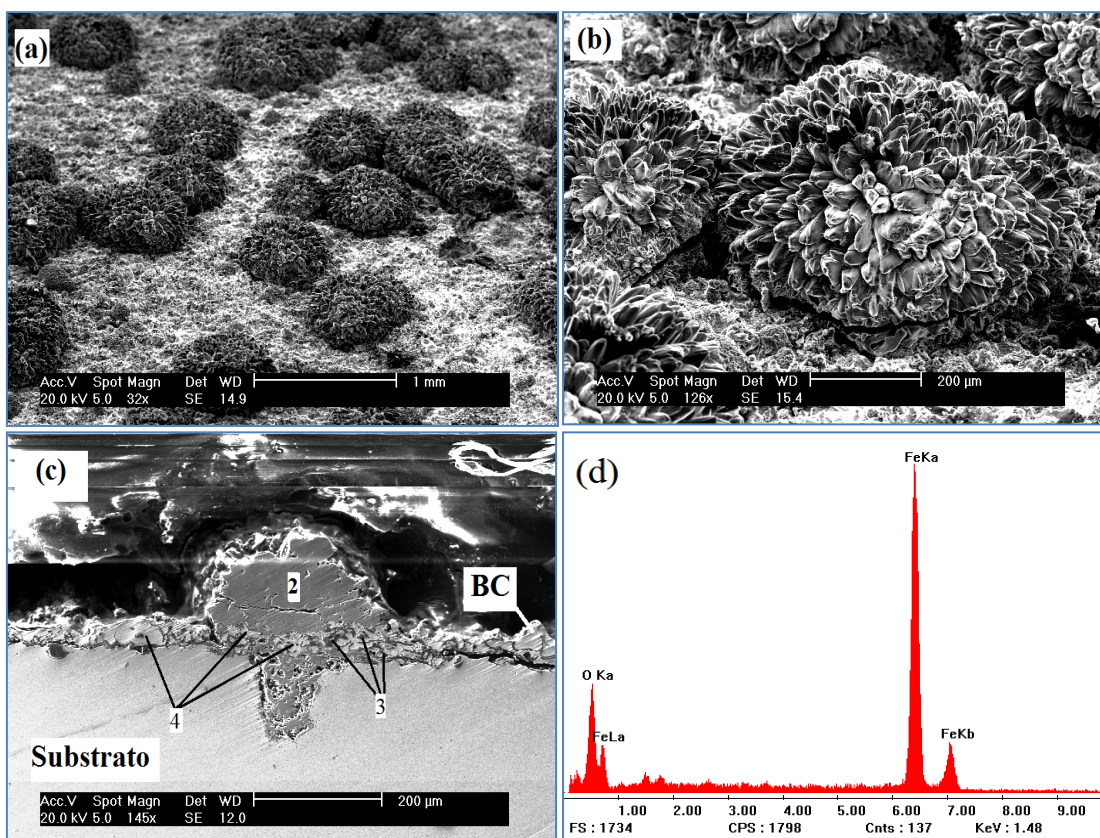


Figura 4.68-Amostra C2-. (a) Óxidos na superfície. (b) Estrutura Globular do óxido. (c) Seção transversal do óxido. (d) EDS das protuberâncias formadas na superfície.

Tabela 4.28- Quantificação dos elementos presentes na amostra C2.

Elementos	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
O	15,96	16,15	33,04	7,45	--
Ni	--	8,23	--	61,56	49,76
Al	--	4,77	60,86	12,73	7,38
Cr	--	1,89	6,10	12,79	17,11
Fe	84,04	68,96	--	5,47	1,83
Co	--	--	--	--	23,92

O ponto 5 em destaque na Figura 4.69(a) representa o *Bond Coat* da amostra C2. A composição química é similar a da liga A365-2, porém com uma menor quantidade de Alumínio. Todavia as panquecas de coloração cinza escura presentes no revestimento foram identificadas como Alumínio, justificando o menor teor desse elemento no revestimento. Foi encontrada uma pequena quantia de Ferro no *Bond Coat*, provindo do substrato. Na amostra C1, a presença de Ferro difundido no *Bond Coat* apenas foi encontrada nas regiões próximas a interface.

A grande região oxidada presente na Figura 4.69 (a) é formada principalmente por óxidos de Ferro e Cromo. Dentro dessa região, existem pequenos pontos do substrato ainda não oxidados, por essa razão na quantificação de elementos aparece uma pequena quantidade de Níquel, conforme Figura 4.69 (b).

Devido à falha do revestimento e excessiva oxidação do substrato, não foi encontrada uma camada homogênea de Alumina sobre o *Bond Coat*. Trincas no revestimento, a diminuição do teor de Alumínio e o aumento de Ferro no *Bond Coat* levaram a formação de óxido de Ferro sobre a superfície do revestimento, como o observado na Figura 4.69 (d).

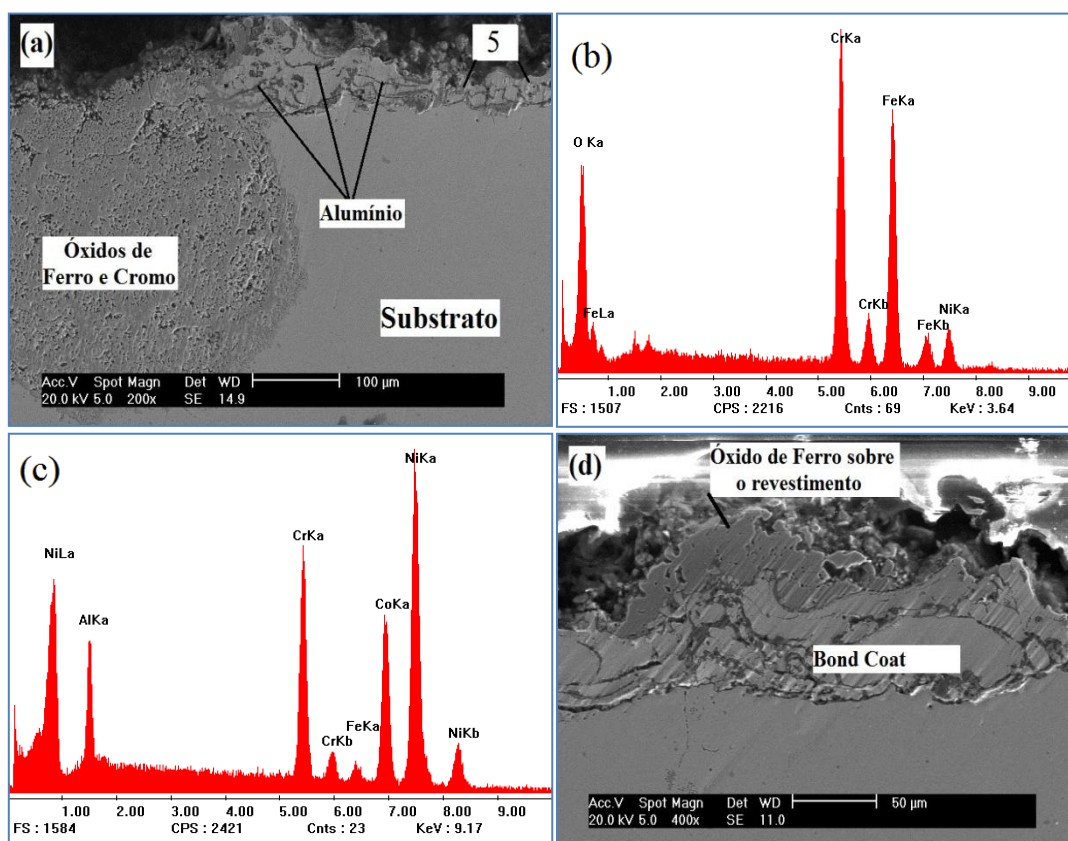


Figura 4.69- Amostra C2-. (a) Seção transversal- Região Oxidada .(b) EDS da região Oxidada. (c) EDS do ponto 5. (d) EDS das camadas interlamelares.

Não foi possível observar se o crescimento da TGO segue um comportamento parabólico devido à falha da amostra C2.

4.5. DISCUSSÕES FINAIS

Durante a primeira etapa de deposição foi realizado uma análise estatística do tipo Fatorial 2^K . Esta análise foi aplicada visando obter os

parâmetros de deposição que apresentassem ao mesmo tempo revestimentos com baixos teores de óxido e porosidade, além de uma faixa de espessura que pudesse oferecer proteção à liga quando exposta em ambientes em temperaturas superiores a 900°C.

Três ligas distintas foram analisadas: a liga Amdry 365-2 (Ni₂₃Co₁₇Cr₁₂Al) depositada pelo processo *Plasma Spray* e as ligas Praxair NI-343 (Ni₂₂Cr₁₀Al₁Y) e Diamalloy 4008NS (Ni₅Al), ambas depositadas por HVOF. Os parâmetros das diferentes ligas foram avaliados em relação à quantidade de óxidos, ao percentual de poros e em relação à espessura.

Para as ligas A365-2 e 4008NS, os parâmetros que apresentaram os menores teores de óxidos e poros coincidiram e estes foram escolhidos como os parâmetros a serem utilizados na segunda etapa de deposição. Revestimentos com baixos teores de óxidos e poros tendem a formar revestimentos mais aderentes e coesos, uma vez que óxidos em excesso podem fragilizar o revestimento. Todavia para a liga NI-343 os parâmetros que apresentaram a menor fração de óxidos e a menor porosidade não foram coincidentes, tendo em comum apenas a pressão de gás de arraste utilizada, a qual foi 150 psi. Este fato era esperado uma vez que maiores pressões de gás de arraste fazem com que as partículas atinjam ao substrato com maior energia cinética e conseqüentemente com uma menor perda de temperatura, gerando revestimentos menos porosos e diminuindo o tempo de exposição das partículas nas elevadas temperaturas da chama.

Contudo de acordo com a Tabela 4.3 notou-se que o parâmetro 7, o qual utilizou a menor pressão de gás de arraste, combinada com a menor distância de deposição e maior taxa de alimentação utilizadas (150mm e 40g/min respectivamente) gerou um revestimento com porosidade muito baixa (0,64%) e pequena porcentagem de óxidos (2,87%). Os parâmetros escolhidos (apresentados nas tabelas 3.11 e 3.12) foram utilizados na segunda etapa de deposição.

Além das amostras analisadas em cada planejamento, foi avaliado um parâmetro adicional chamado de Ponto Central. Este parâmetro possuía os valores médios dos níveis mais altos e mais baixos analisados.

Buscando uma melhor aderência do *Top Coat* ao *Bond Coat* foi analisada a influência do jateamento abrasivo da superfície do BC na aderência. Contudo ao contrário do esperado a rugosidade proporcionada pelo

jateamento abrasivo não melhorou a aderência do *Top Coat*, mostrando-se ineficaz. A rugosidade obtida após a deposição do *BC* oferece uma melhor adesão ao *Top Coat*.

As amostras com os parâmetros otimizados e as amostras referentes ao ponto central foram testadas em ciclagem térmica a 1100°C. As amostras que utilizaram os parâmetros otimizados (com exceção da liga NI-343) apresentaram maior resistência aos ciclos térmicos, resistindo praticamente ao dobro de ciclos das amostras referentes aos parâmetros do ponto central. A amostra NI-343 não falhou mesmo após 90 ciclos para ambos os parâmetros utilizados. SCHULZ *et. al.* (2008) utilizando superligas monocristalinas a base de Níquel obteve revestimento que resistiram a 100 ciclos térmicos.

Dessa forma os revestimentos com parâmetros otimizados apresentaram excelentes resultados nos testes de oxidação cíclica, uma vez que o principal motivo da falha ou deslocamento do revestimento foi a degradação do substrato. Vale ressaltar ainda que para a liga NI-343 os testes foram interrompidos em 90 ciclos, mesmo sem ocorrer a falha do revestimento.

A liga NI-343 apresentou melhores resultados nos ensaios de ciclagem térmica do que as ligas 4008NS e A365-2 resistindo a um número superior de ciclos em ambos os casos analisados (parâmetros otimizados e Ponto Central). Em relação à liga 4008NS, a liga NI-343 apresenta um maior teor de Al e Cr, que são fundamentais na formação de uma TGO estável em elevadas temperaturas, em relação à liga A365-2 depositada por APS, a liga NI-343 mostrou uma menor formação de óxidos durante a deposição do revestimento.

Os parâmetros obtidos após análise estatística também foram utilizados na deposição dos corpos de prova que foram submetidos a ensaio de Oxidação Isotérmica. Um novo corpo de prova foi desenvolvido visando à máxima proteção do Substrato. Esse corpo de prova permitiu que quase todo o substrato fosse revestido, minimizando o efeito da oxidação do mesmo.

Os revestimentos depositados permitiram um aumento na vida útil do substrato. As ligas depositadas cumpriram o seu objetivo de proteger o substrato nos ensaio de Oxidação Isotérmica. Em todas as amostras na qual a liga NI-343 foi depositada, observou-se a formação de uma camada homogênea de óxido de Alumínio sobre toda a superfície, isto é, a TGO, responsável pela proteção do substrato, impedindo ou retardando a passagem de Oxigênio. Já nas ligas A365-2 depositadas por plasma, enquanto para 4

horas de teste uma fina camada de TGO foi observada, após 16 horas de teste ocorreu a falha do revestimento e a oxidação do substrato, não sendo notada a presença da TGO. Contudo a liga Diamalloy 4008NS (Ni5Al) apresentou desvantagens em relações as outras ligas. A formação de uma camada frágil e de rápido crescimento de óxido de Níquel na superfície causou o deslocamento do revestimento cerâmico nos testes de ciclagem térmica. Nas amostras embutidas foi possível observar em diversos pontos óxidos desprendidos do revestimento.

Resultados mostram que a otimização dos parâmetros de processo proporcionou elevada aderência, baixa porosidade e teor de óxidos e essas condições proporcionaram um aumento na resistência à oxidação em altas temperaturas para todas as ligas utilizadas.

5. CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

- A menor distância (150mm) e a maior taxa de deposição (40g/min) com a pressão de gás de arraste de 150 bar usadas nas deposições por HVOF resultaram em BC que apresentaram tanto baixos teores de óxido quanto baixos valores de porosidade.
- Na deposição da liga A365-2 por *Plasma Spray* os parâmetros que resultaram em menor teor de óxido e porosidade foram a maior taxa de deposição (70g/min) e a menor corrente utilizada (438A).
- Os revestimentos menos porosos e com menores teores de óxidos resistiram a um maior número de ciclos nos ensaios de ciclagem térmica. Mostrando que baixa porosidade e teor de óxidos são benéficos na resistência a oxidação.
- A liga Ni-343 (NiCrAlY) resistiu a um maior número de ciclos do que as ligas A365-2 (NiCrCoAl) e 4008NS (Ni%Al).
- O baixo teor de Alumínio da liga 4008NS levou a formação de um óxido de Níquel de coloração esverdeada sobre a superfície dos corpos de prova submetidos a ensaios de oxidação isotérmica e cíclica.
- Nas amostras nas quais a liga NI-343 foi depositada, foi encontrada na superfície do revestimento a formação de um filme composto por Alumínio e Oxigênio, isto é a TGO.
- Após os ensaios de Oxidação Isotérmica foi observado que os três revestimentos forneceram proteção ao substrato. Embora para o maior tempo de exposição, as ligas Ni343 e 4008 NS apresentaram maior proteção. Contudo a formação do óxido sobre a liga 4008 NS pode prejudicar a deposição de um revestimento posterior.

6. CAPÍTULO VI - PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a resistência à corrosão em altas temperaturas dos revestimentos utilizados neste trabalho.
- Estudar a resistência à oxidação dessas ligas aplicadas em substratos de superligas resistente a oxidação em altas temperaturas.
- Desenvolver novas ligas intermetálicas a base de NiAl com adição de elementos refratários e óxidos de terras raras para serem utilizadas como *Bond Coat*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.C.S. **Progress in Thermal Barrier Coatings. Corrosion Monograph Series.** JohnWiley & Sons. 642p. 2009.

ALMEIDA, D.S. **Estudo de Revestimentos Cerâmicos Sobre Substrato Metálico, Obtidos por Deposição Física de Vapores por Feixe de Elétrons para Aplicação como Barreira Térmica.** Tese de Doutorado, INPE, São José dos Campos, 2005.

ANŽEL, I. **High Temperature Oxidation of Metals and Alloys.** Metalurgija - JOURNAL OF METALLURGY. P.325-326. 2000.

ASM SPECIALTY HANDBOOK: **Nickel, Cobalt, And Their Alloys.** 414p., 2000.

AWS. **Thermal Spraying. Practice, Theory, and Applications.** 1985

BERTHOD, P. **Kinetics of High Temperature Oxidation and Chromia Volatilization for a Binary Ni–Cr Alloy.** Oxidation of Metals, Vol. 64, p. 235-232. 2005.

BESTOR, M. A. ; MARTENS, R.L.; HOLLER, R.A. ; WEAVER, M.L. **Influences of Annealing and Hafnium Concentration on the Microstructures of Sputter Deposited Coatings on β -NiAl Superalloy Substrates.** Intermetallics. Vo. 18, p. 2159-2168, 2010.

BIRKS, N.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S. **Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals.** Cambridge University Press. 2^aed., 352p. 2006.

BUTTON, S. T. **Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados.** UNICAMP, p.6, 2005.

CABET, C.; CARROLL, L.; MADLAND, R.; WRIGHT, R. **Creep-Fatigue of High Temperature Materials for VHTR: Effect of Cyclic Loading and Environment.** ICAPP, 2011.

ÇELIK, E.; AVCI, E.; YILMAZ, F. **Evaluation of Interface Reactions in Thermal Barrier Ceramic Coatings.** Surface and Coatings Technology, Vol.97, p.361–365. 1997.

CHEN, W.R.; WU, X.; MARPLE, B.R.; NAGY, D.R.; PATNAIK, P.C. **TGO Growth Behaviour in TBC's with APS and HVOF Bond Coats.** Surface & Coatings Technology. Vol. 202, p.2677–2683. 2008.

DAVIS, J.R. **Handbook of Thermal Spray Technology.** ASM. 329p. 2004.

DESHPANDE, S.; SAMPATH, T. S.; ZHANG, H. **Mechanisms of Oxidation and its Role in Microstructural Evolution of Metallic Thermal Spray Coatings—Case Study for Ni–Al.** Surface & Coatings Technology. Vol. 200, p.5395 – 5406. 2006.

DONG , H.X.; JIANG , Y.; HE, Y.H.; ZOU, J.; XU , N.P.; HUANG; B.Y.; LIU, C.T.; LIAW, P.K. **Oxidation Behavior of Porous Nial Prepared Through Reactive Synthesis**. Materials Chemistry and Physics. Vol 122, p.417–423,2010.

ESKNER, M. **Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings**. Thesis. Royal Institute of Technology, Stockholm, 64 p. 2004.

EVANS, A. G.; HE, M. Y.; HUTCHINSON; J. W. **Mechanics-Based Scaling Laws for the Durability of TBC**. Progress in Materials Science, v. 46, n.3-4, p. 249-271, 2001.

EVANS, H. ;M. Taylor, **Oxidation of High-Temperature Coatings. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers**, Part G: Journal of Aerospace Engineering, Vol. 220(1), p. 1-10.2006.

EZUGWU, E.O.; WANG, Z.M.; MACHADO, A.R. The machinability of nickel-based alloys: a review. Journal of Materials Processing Technology. Vol. 86 , p.1-16. 1999.

FROMHOLD , A. T. **Theory of Metal Oxidation**.North Holland Publishing Company, Amsterdam.332 p. .1976.

GONG,K; ZHOUB,Z; SHUMB, P.W.; LUOC,H; TIANC,Z; LI, C. **Tribological Evaluation on Ni₃Al-Based Alloy and its Composites Under Unlubricated Wear Condition**. Wear. Vol. 270, p.195–203,2011.

GOWARD, G.W. **Progress in Coatings for Gas Turbine Airfoils**. Surface and Coatings Technology, Vol.108-109, p. 73-79. 1998.

GUO , J.T. ;. CUI, C.Y ;. CHEN, Y.X;. LI, D.X ; YE, H.Q. **Microstructure, Interface and Mechanical Property of Theds Nial/Cr(Mo,Hf) Composite**. Intermetallics, vol. 9, p. 287–297, 2001.

GUO, H.; LI,D.; PENG,H.; CUI, Y.; GONG,S. **High-Temperature Oxidation and Hot-Corrosion Behaviour of EB-PVD β -NiAlDy Coatings**. Corrosion Science. Vol.53, p.1050–1059, 2011.

GUO, H.; ZHANG,T. WANG, S.; GONG, S. **Effect of Dy on Oxide Scale Adhesion of Nial Coatings At 1200°C**. Corrosion Science. Vol.53, p. 2228–2232, 2011.

GUO,H.; SUN, L.; LI, H.; GONG, S. **High Temperature Oxidation Behavior of Hafnium Modified Nial Bond Coat in EB-PVD Thermal Barrier Coating System**. Thin Solid Films. Vol. 516. p.5732–5735.2008.

GUO,H.; WANG, X.; LI,J.; WANG S.; GONG, S. **Effects of Dy on Cyclic Oxidation Resistance of NiAl Alloy**. Transaction of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 19 p.1185-1189, 2009.

HANGEN, U.D. ; SAUTHOFF, G.**The Effect of Martensite Formation on The Mechanical Behaviour of NiAl**. Intermetallics, vol. 7, p. 501-510,1999.

HEIMANN, R. B. **Plasma-Spray Coating: Principles and Applications**. VCH. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo. 357p. 1996.

HUANG, K.J.; CHANG, J.T.; DAVISON, A.; CHEN, K.C.; HE, J.L.; LIN, C.K.; Matthews, A.; Leyland, A. **Thermal Cyclic Performance of NiAl/Alumina-Stabilized Zircon Thermal Barrier Coatings Deposited Using a Hybrid Arc and Magnetron Sputtering System**. Surface & Coatings Technology. Vol. 201, p.3901–3905, 2006.

JACKSON, R.D., TAYLOR, M.P. and EVANS, H.E. **The Effect of Bond Coat Oxidation on The Microstructure and Endurance of a Thermal Barrier Coating System**. Materials at High Temperatures, Vol.26,p. 317-323.2009.

JAMARANI, F.; KOROTKIN, M.; LANG., R. V.; OUELLETTE, M. F.; YAN, K. L.; BERTRAM, R. W. **Compositionally Graded Thermal Barrier Coatings for High Temperature Aerogas Turbine Components**. Surface and Coatings Technology. Vol. 54/55, p. 58-63. 1992.

JEDLIŃSKI, J.; MROWEC, S. **The Influence of Implanted Yttrium on The Oxidation Behaviour of B-NiAl**. Materials Science and Engineering.Vol. 87, p. 281-287, 1987.

KARAOGLANLI, A.C.; ALTUNCU, I.; OZDEMIR, E.; TURK, A.; USTEL, F. **Structure and Durability Evaluation of YSZ + Al₂O₃ Composite TBCs with APS and HVOF Bond Coats Under Thermal Cycling Conditions**. Surface and Coatings Technology. Vol. 205, p. S369–S373, 2010.

KASHANI,H.; AMADEH, A.; GHASEMI, H.M. **Room and High Temperature Wear Behaviors of Nickel and Cobalt Base Weld Overlay Coatings on Hot Forging Dies**. Wear. Vol. 262, p. 800–806, 2007.

KHANNA, A.S. **Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion**. ASM International, 324 páginas. 2002.

KOFSTAD, P. **High Temperature Oxidation of Metals**. Corrosion Monograph Series. JohnWiley & Sons. 338p. 1966.

KREPSKI R. P., **Thermal Spray: Coating Applications in the Chemical Process Industries**. Materials Technology Institute of Chemical Process Industries, Inc, by NACE 2, 8p. 1993.

LEYENS,C.; PIN, B.A.; WRIGHT, I.G. **Effect of Composition on The Oxidation and Hot Corrosion Resistance of NiAl Doped with Precious Metals**. Surface and Coatings Technology. Vol 133, p.15-22, 2000.

LIMA, C.R.C., GUILMANY, J.M. **Adhesion Improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF Thermally Sprayed Bond Coats**. Surface and Coatings Technology, 201, 2007, 4694-4701.

LIU, H.; SALIMI-JAZI, H.R.; BUSSMANN, M.; MOSTAGHIMI, J. **Experiments and Modeling of Rapid Solidification of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia**. *Acta Materialia*, v. 57, p.6013-6021.2009

MA, K.; SCHOENUNG, J. M. **Isothermal Oxidation Behavior of Cryomilled Nicraly *Bond Coat*: Homogeneity and Growth Rate of TGO**. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 205, p.5178–5185. 2011.

MEETHAM, G.W. ; VAN DE VOORDE, M.H. **Materials for High Temperature Engineering Applications (Engineering Materials)**. Springer; 1st ed. 173p., 2000.

MEHRER, H. **Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**. Volume 155, Springer Berlin Heidelberg, 2007.

MILLER, R., **History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines in Thermal Barrier Coatings 2**. Germany. 2007.

MONTGOMERY, D. C. **Estatística Aplicada à Engenharia**. 2ªed. Rio de Janeiro: LTC, 335 p. 2004.

NACE. Norma RM 01/70. **Visual Standard for Surfaces of New Steel Airblast Cleaned with Sand Abrasive**. 1970.

OKAMOTO, H. **Al-Ni (Aluminum-Nickel)**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 25, p. 394, 2004.

OZDEMIR, O.; ZEYTIN, S., BINDAL, C. **Tribological Properties of NiAl Produced by Pressure-Assisted Combustion Synthesis**. *Wear*. Vol. 265, p. 979–985, 2008.

PAREDES, R.S.C.; **Apostila de Aspersão Térmica**, 108 p. 2009.

PAREDES, R.S.C. ; WIDO, S.H.; CALIXTO, A. **Comparison of Aluminum Coatings Deposited by Flame Spray and by Electric Arc Spray**. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202, p. 172-179. 2007.

PAREDES, R.S.C.; AMICO, S.C.; d'OLIVEIRA, A.S.C.M. **The Effect of Roughness and Pre-Heating of the Substrate on Themorphology of Aluminium Coatings Deposited by Thermal Spraying**. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 200, p.3049 – 3055. 2006.

PAWLOWSKI, L. **Suspension and Solution Thermal Spray Coatings**. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, p. 2807–2829, 2009.

PAWLOWSKI, L. **The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings**. Second edition. John Wiley e Sons, Ltd Publishing. England 2008.

PENG, X.; WANG, M. LI, F.A **Novel Ultrafine-Grained Ni₃Al With Increased Cyclic Oxidation Resistance**. Corrosion Science. Vol. 53, p.1616–1620, 2011.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por Que Otimização Multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental. Vol.10, n.2, p.106-110, 2005.

PETROBRAS N-2568- **Revestimentos Anticorrosivos Aplicados por Aspersão Térmica** . 2004

PÉVÉDIC, S.; SCHMAUS, D.; COHEN, C. **Growth of Ni–Al Alloys on Ni(111), From Al Deposits of Various Thicknesses: (II) Formation of NiAl Over a Ni₃Al Interfacial Layer**. Surface Science. Vol. 601, p.395–410.2007.

PINT, B.A. ; WRIGHT, I.G. ; OPILA, E.J. ; MCNALLAN, M.J. ; SHORES, D.A. ; HOU, P.Y. **High Temperature Corrosion and Materials Chemistry**. The Electrochemical Society Proc. Vol. 98, p. 263-274. 1998.

PINT, B.A.; HAYNES, J.A.; MORE, K.L.; WRIGHT, I.G.; LEYENS, C. **Proceedings of Superalloys**.TMS- Warrendale. 2000.

REDDY,A; HOVIS, D. B. ; HEUER, A. H.; PAULIKAS, A. P.; VEAL, B. W. **In Situ Study of Oxidation-Induced Growth Strains In a Model NiCrAlY Bond-Coat Alloy**.Oxidation of Metals. Vol. 67, p. 153-177. 2007.

REN, W.L.; GUO, J.T. ; LI, G.S. ; WU, J.S. **On High Creep Activation Energy for Cast Nial–9Mo Eutectic Alloy**. Materials Letters. Vol. 59, p.1533–1537. 2005.

RICHER, P.; YANDOUZI, M.; BEAUVAIS, L.; JODOIN, B. **Oxidation Behaviour of CoNiCrAlY Bond Coats Produced by Plasma, HVOF and Cold Gas Dynamic Spraying**. Surface & Coatings Technology. Vol. 204, p. 3962–3974. 2010.

RICO, A.; GÓMEZ-GARCÍA, J. ; MÚNEZ, C.J.; POZA,P.; UTRILLA,V. **Mechanical Properties of Thermal Barrier Coatings After Isothermal Oxidation.Depth Sensing Indentation Analysis**. Surface & Coatings Technology. Vol. 203, p.2307–2314. 2009.

SCARDI, P.; LEONI, M. **Microstructure and Heat Transfer Phenomena in Ceramic TBC**. J. American Ceramic Society. Vo. 4, n. 84, p. 827-35. 2001.

SCHMIDT, H.; MATTHÄUS, D. **Stage of Development of the Arc Metal Arc Spraying Systems: Experiences and Data**. Proceedings of the 9th International Thermal Spray Conference, Nederlands Instituut voor Lastechniek, The Hague, Netherlands, p. 225–231. 1980.

SCHULZ, U.; BERNARDI, O.; EBACH-STAHN, A.; VASSEN, R.; SEBOLD, D. **Improvement of EB-PVD Thermal Barrier Coatings by treatments of**

a Vacuum Plasma-Sprayed Bond Coat. Surface & Coatings Technology. v. 203, p. 160–170. 2008.

SCHULZ, U.; MENZEBAC, M.; LEYENS, C.; YANG, Y. Q. **Influence of Substrate Material on Oxidation Behavior and Cyclic Lifetime of EB-PVD TBC Systems.** Surface and Coatings Technology. Vol. 146 –147, p.117–123. 2001.

SIM, Y.; JUNG, S.; KWON, J.; LEE, J.; JUNG, Y.; PAIK, U. **Fracture Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating with Different Bond Coats Upon Cyclical Thermal Exposure.** Materials Science Forum. Vol. 620-622, p.344-346. 2009.

SINGH, H.; PURI, D; PRAKASH, S.; MAITI, R. **Characterization of Oxide Scales to Evaluate High Temperature Oxidation Behavior of Ni–20Cr Coated Superalloys.** Materials Science and Engineering. Vol.464, p. 110–116.2011.

SONG, S.H.; KIMA, S.H.; OHB, M.H.; LEEC, J.H.; WEE, D.M. **Effects of Ternary Elements on Phase Transformation and Microstructure of NiAl/Ni₃Al Two-Phase Alloys.** Intermetallics, vol. 13, p.203–210, 2005.

STIGER, M. J.; MEIER, G. H.; PETTIT, F. S.; MA, Q.; BEUTH, J. L.; LANCE, M. J. **Accelerated Cyclic Oxidation Testing Protocols for Thermal Barrier Coatings and Alumina-Forming Alloys and Coatings.** Materials and Corrosion. Vol. 57, p.73-85, 2006.

STOTT, F. H. **The Protective Action of Oxide Scales In Gaseous Environments at High Temperature.** Reports on Progress in Physics. Vol. 50, p.861-913.1987.

STÖVER, D.; FUNKE, C. **Directions of the Development of TBC's in Energy Applications.** Journal of Materials Processing Technology, v. 92-93, p. 195-202, 1999.

SULZER METCO TECHNICAL BULLETIN #10-130: **Metco 443NS Nickel Chromium/Aluminum Composite Powder.** 2000.

SULZER METCO TECHNICAL BULLETIN #10-438: **Metco 4008NS Nickel Aluminum Fully Alloyed Powder.** 2000.

SWADYBA, L.; MOSKAL, G.; MENDALA, B.; GANCARCZYK, T. **Characterisation of APS TBC System During Isothermal Oxidation at 1100°C.** Archives of Materials Science and Engineering. Vol. 28, p. 757-764. 2007.

TAMARIN, Y. **Protective Coatings For Turbine Blades.** ASM International, 1^a ed., 231p. 2002.

THOMPSON, R.J.; ZHAO, J.C.; HEMKER, K.J. **Effect of Ternary Elements on a Martensitic Transformation in β -NiAl.** Intermetallics. Vol.18, p. 796–802. 2010.

TREVISANI, E. F. ; PAREDES, R. S. C. ; AGUIAR, L. A. ; SUCHARSKI, G. B. ; PADILHA, H. ; CARDOZO, M.A. ; CAPRA, A. R. **Evaluation of NiAl Alloys Used as Resistant Coating Deposited by Powder Flame Spraying.** 21st Brazilian Congress of Mechanical Engineering. Natal, 2011.

WANG, Y.; WANG, Z.; YANG, Y.; CHEN, W. **The Effects of Ceria on The Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Thermal Sprayed NiAl Intermetallic Coatings.** Intermetallics. Vol. 16, p.682-688. 2008.

WAYMAN, M. L., BRINGAS, J. E., **The Metals Black Book: Ferrous Metals.** Casti Publishing Inc. and American Welding Society (AWS). Vol. 1 .Canada. 1995.

WU, J., GUO, H., ZHOU, L., WANG, L., GONG, S. **Microstructure and Thermal Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings from Nanostructured YSZ.** Journal of Thermal Spray Technology. 2010.

YUAN, F. H.; CHEN, Z.X.; HUAN, Z.W.; WANG, Z.G.; ZHU, S.J. **Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings with HVOF and Detonation-Sprayed Nicraly Bond Coats.** Corrosion Science. Vol. 50, p. 1608–1617. 2008.

ZEUMER, B. ; SAUTHOE, G. **Deformation Behaviour of Intermetallic NiAl-Ta Alloys with Strengthening Laves Phase for High- Temperature Applications. II. Effects of Alloying With Nb and Other Elements .** Intermetallics, vol. 5, p.641-649, 1997.

ZHANG, G.;, ZHANG, H.; GUO, J. **Improvement of Cyclic Oxidation Resistance of a NiAl-Based Alloy Modified by Dy.** Surface & Coatings Technology. Vol. 201, p. 2270–2275, 2006.

ZHAO, H.; BEGLEY, M. R.; HEUER, A.; SHARGHI-MOSHTAGHIN, R.; WADLEY, H. N. G. **Reaction, Transformation and Delamination of Samarium Zirconate Thermal Barrier Coatings.** Surface & Coatings Technology. Vol.205, p.4355–4365.2011.

ZHU, S.; BI, Q.; YANG, J.; LIU, W.; XUE, Q. **Ni₃Al Matrix High Temperature Self-Lubricating Composites.** Tribology International. Vol. 44, p.445-453. 2011.